

SYNTHESE UND CHARAKTERISIERUNG VON
CARBONYLMETALLATEN DER CHROMGRUPPE,
BISMUTIDEN UND GRUPPE 15 POLYANIONEN
SOWIE BEITRÄGE ZUR CHEMIE DER ACETYLIDE

Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades der Naturwissenschaften
der Fakultät für Chemie und Pharmazie
der Universität Regensburg



vorgelegt von
Marina Kaas

Regensburg 2019

Eidesstattliche Erklärung

Ich erkläre hiermit an Eides statt, dass ich die vorliegende Arbeit selbstständig verfasst und keine anderen als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt habe. Die aus fremden Quellen direkt oder indirekt übernommenen Gedanken sind als solche gekennzeichnet. Die Arbeit wurde bisher in gleicher oder ähnlicher Form keiner anderen Prüfungsbehörde vorgelegt und auch nicht veröffentlicht.

Ort, Datum

Unterschrift

Die vorliegende Arbeit entstand in der Zeit von Januar 2015 bis September 2019 am Institut für Anorganische Chemie der naturwissenschaftlichen Fakultät IV für Chemie und Pharmazie der Universität Regensburg unter Anleitung von Herrn Prof. Dr. N. Korber.

Promotionsgesuch November 2019

Promotion Dezember 2019

Prüfungsausschuss

Vorsitz: Apl. Prof. Dr. R. Müller

Erster Gutachter: Prof. Dr. N. Korber

Zweiter Gutachter: Prof. Dr. A. Pfitzner

Dritter Prüfer: Prof. Dr. F.-M. Matysik

Herzlichen Dank an...

...Herrn Prof. Dr. Nikolaus Korber für die Aufnahme an den Arbeitskreis, die Bereitstellung der überaus spannenden Themen und das entgegengebrachte Vertrauen.

...Herrn Prof. Dr. Arno Pfitzner für die Erstellung des Zweitgutachtens und die Möglichkeit eigene Pulvermessungen am Lehrstuhl durchzuführen.

...Herrn Prof. Dr. Manfred Scheer und Herrn Prof. Dr. Robert Wolf für die Möglichkeit zur Nutzung von Geräten und Chemikalien am Lehrstuhl und am Arbeitskreis.

...die Deutsche Forschungsgemeinschaft für die Finanzierung des Acetylen-Projekts.

...meine furchtlose Kollegin Corinna „Cora“ Lorenz für die spannenden Aktionen im Labor, die vielen Diskussionen im Büro und das große Engagement am Arbeitskreis. Ohne dich hätten meine Präparationen im Gegenstrom niemals funktioniert.

...meine lieben Kollegen Susanne „Susi“ Tiefenthaler, Ute „Ute“ Friedrich, und Josef „Sepp“ Baumann.

...Dr. Stefanie Gärtner und Dr. Michael Bodensteiner für die vielen Ratschläge bei Problemstrukturen.

...Birgit Hischa und Sabine Stempfhuber von der Zentralen Analytik für das Reservieren und die Instandhaltung der Röntgendiffraktometer.

...das Team der Glasbläserei, der Elektroniker und der Feinmechaniker für die Realisierung aller technischen Wünsche.

...Ludwig „Lulu“ dafür, dass du mir in allen Bereichen meines Lebens Rückhalt gibst und mich stets zu neuen Projekten ermutigst.

...meine Eltern und meine Schwestern, die mich immer belustigen, aufmuntern und bedingungslos unterstützen.

Inhaltsverzeichnis

Abkürzungen und Definitionen	IX
1 Einleitung	1
I Experimentelles	5
2 Apparaturen und Arbeitstechniken	7
2.1 Arbeiten unter Inertbedingungen und mit flüssigem Ammoniak	7
2.1.1 Einleiten von Acetylgas	8
2.1.2 Raumtemperaturansätze mit flüssigem Ammoniak	9
2.2 Festkörperdarstellung in Tantal- oder DURAN®-Ampullen	9
3 Synthesvorgehen	13
3.1 Bezugsquellen und Darstellungen der Edukte	13
3.2 Vorgehen bei Umsetzungen in flüssigem Ammoniak	14
3.3 Vorgehen bei Festkörperansätzen	15
4 Analytik	17
4.1 Pulverdiffraktometrie	17
4.2 Einkristallröntgenstrukturanalyse	17
4.2.1 Geräte und Software	17
4.2.2 Isolierung von Kristallen	18
4.3 Quantenmechanische Rechnungen	19
II Ergebnisse und Diskussion	21
5 Verbindungen aus Umsetzungen mit Acetylderivaten oder Acetyliden	23
5.1 Einführung	24

5.2	[Rb([18]Krone-6)] ₂ [As ₃ C ₂ H(Ph)]	30
5.2.1	Darstellung und Einkristallstrukturbestimmung	30
5.2.2	Strukturbeschreibung	31
5.3	[K([18]Krone-6)] [(PhHC=CH)P(HC=CHPh) _{0.5} (C≡CPh) _{0.5}] ₂ ·2NH ₃ . . .	34
5.3.1	Darstellung und Einkristallstrukturbestimmung	34
5.3.2	Strukturbeschreibung	35
5.4	[K([18]Krone-6)] [(F ₃ C-PhHC=CH)As(C≡CPh-CF ₃)] ₂ ·3NH ₃	37
5.4.1	Darstellung und Einkristallstrukturbestimmung	37
5.4.2	Strukturbeschreibung	38
5.5	[Cs([18]Krone-6)] ₂ [Zn(C ₂ H) ₄] ₂ ·8NH ₃	40
5.5.1	Darstellung und Einkristallstrukturbestimmung	40
5.5.2	Strukturbeschreibung	41
5.6	Rb ₃ [Rb([18]Krone-6)] [Cd(C ₂ H) ₄] ₂ ·2[18]Krone-6·4NH ₃	44
5.6.1	Darstellung und Einkristallstrukturbestimmung	44
5.6.2	Strukturbeschreibung	45
5.7	[Cs([2.2.2]crypt)] [InPh ₃ (C ₂ H)]	49
5.7.1	Darstellung und Einkristallstrukturbestimmung	49
5.7.2	Strukturbeschreibung	50
5.8	Zusammenfassung	52
6	Das Pentagermanid mit [18]Krone-6	53
6.1	Einführung	53
6.2	[Cs([18]Krone-6)] ₂ Ge ₅ ·2NH ₃	55
6.2.1	Darstellung und Einkristallstrukturbestimmung	55
6.2.2	Strukturbeschreibung	56
6.3	[K _{0.2} Rb _{0.8} ([18]Krone-6)] ₂ Ge ₅ ·1.9NH ₃	58
6.3.1	Darstellung und Einkristallstrukturbestimmung	58
6.3.2	Strukturbeschreibung	59
6.4	Zusammenfassung	62
7	Verbindungen aus Umsetzungen mit Metallorganylen der 12. und 13. Gruppe sowie AuPPh₃Cl	63
7.1	Einführung	64
7.2	[Rb([18]Krone-6)] ₃ [As ₁₅ Zn] ₂ ·4NH ₃	69
7.2.1	Darstellung und Einkristallstrukturbestimmung	69
7.2.2	Strukturbeschreibung	70

7.2.3	Quantenmechanische Berechnung	72
7.3	[Rb([2.2.2]crypt)] ₄ [Sb ₁₄ Zn]·8NH ₃	74
7.3.1	Darstellung und Einkristallstrukturbestimmung	74
7.3.2	Strukturbeschreibung	75
7.3.3	Quantenmechanische Berechnung	76
7.4	[Na([2.2.2]crypt)] ₃ [Bi ₆ Sn(ZnPh)]·NH ₃	77
7.4.1	Darstellung und Einkristallstrukturbestimmung	77
7.4.2	Strukturbeschreibung	78
7.5	[Rb([18]Krone-6)] ₂ [Rb(NH ₃)] [P ₇ (InPh ₃) ₂]·5NH ₃	80
7.5.1	Darstellung und Einkristallstrukturbestimmung	80
7.5.2	Strukturbeschreibung	81
7.6	[Rb([18]Krone-6)] ₂ [As ₇ (InPh ₂)]·4NH ₃	84
7.6.1	Darstellung und Einkristallstrukturbestimmung	84
7.6.2	Strukturbeschreibung	85
7.7	[Cs([18]Krone-6)] ₃ [P ₇ (CdPh ₂)]·C ₆ H ₆ ·3NH ₃	87
7.7.1	Darstellung und Einkristallstrukturbestimmung	87
7.7.2	Strukturbeschreibung	88
7.8	[Rb([18]Krone-6)] ₃ [As ₇ (ZnPh ₂)]·12NH ₃	91
7.8.1	Darstellung und Einkristallstrukturbestimmung	91
7.8.2	Strukturbeschreibung	92
7.9	[K([18]Krone-6)] ₄ [P ₁₄ Au ₂]·12NH ₃	94
7.9.1	Darstellung und Einkristallstrukturbestimmung	94
7.9.2	Strukturbeschreibung	95
7.10	[K([18]Krone-6)] ₄ [As ₁₄ Au ₂]·12NH ₃	97
7.10.1	Darstellung und Einkristallstrukturbestimmung	97
7.10.2	Strukturbeschreibung	98
7.11	Zusammenfassung	101
8	Bismutide	103
8.1	Einführung	104
8.2	RbBi·NH ₃	110
8.2.1	Darstellung und Einkristallstrukturbestimmung	110
8.2.2	Strukturbeschreibung	111
8.3	[Rb([2.2.2]crypt)] ₂ Bi ₂ ·5NH ₃	116
8.3.1	Darstellung und Einkristallstrukturbestimmung	116

8.3.2	Strukturbeschreibung	117
8.4	$[\text{K}([2.2.2]\text{crypt})]_2\text{Bi}_2\cdot\text{NH}_3$	118
8.4.1	Darstellung und Einkristallstrukturbestimmung	118
8.4.2	Strukturbeschreibung	119
8.5	$[\text{K}([2.2.2]\text{crypt})]_3[(\eta^3\text{-Bi}_3)\text{M}(\text{CO})_3]\cdot 10\text{NH}_3$, $M = \text{Cr}, \text{Mo}$	120
8.5.1	Darstellung und Einkristallstrukturbestimmung	120
8.5.2	Strukturbeschreibung	121
8.5.3	Quantenmechanische Berechnung	123
8.6	$[\text{K}([2.2.2]\text{crypt})]_3[\text{Bi}_3\text{Cr}_2(\text{CO})_6]\cdot 5\text{NH}_3$	125
8.6.1	Darstellung und Einkristallstrukturbestimmung	125
8.6.2	Strukturbeschreibung	126
8.7	$[\text{Cs}([2.2.2]\text{crypt})]_2[\text{Bi}_2\text{Fe}_2(\text{CO})_6]\cdot 3\text{NH}_3$	128
8.7.1	Darstellung und Einkristallstrukturbestimmung	128
8.7.2	Strukturbeschreibung	129
8.8	Zusammenfassung	131
9	Carbonylmetallate der Chromgruppe	133
9.1	Einführung	134
9.2	$[\text{A}_3(\text{NH}_3)_9(\text{NCO})][\text{M}(\text{CO})_5]$, $A = \text{K}, \text{Rb}$ und $M = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$	141
9.2.1	Darstellung und Einkristallstrukturbestimmung	141
9.2.2	Strukturbeschreibung	144
9.3	$[\text{A}([2.2.2]\text{crypt})]_2[\text{M}(\text{CO})_5]\cdot 5\text{NH}_3$, $A = \text{K}, \text{Rb}$ und $M = \text{Cr}, \text{Mo}$	148
9.3.1	Darstellung und Einkristallstrukturbestimmung	148
9.3.2	Strukturbeschreibung	150
9.4	$[\text{Cs}([2.2.2]\text{crypt})]_2[\text{Mo}(\text{CO})_5]$	154
9.4.1	Darstellung und Einkristallstrukturbestimmung	154
9.4.2	Strukturbeschreibung	155
9.5	$[\text{K}([2.2.2]\text{crypt})]_3[\text{M}_2(\text{CO})_6(\mu_2\text{-OH})_3]\cdot x\text{NH}_3$, $M/x = \text{Mo}/3, \text{W}/4.5$	157
9.5.1	Darstellung und Einkristallstrukturbestimmung	157
9.5.2	Strukturbeschreibung	159
9.6	$[\text{Cs}([2.2.2]\text{crypt})]_2[\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{NH}_3)(\mu_2\text{-NH}_2)]_2\cdot 6\text{NH}_3$	161
9.6.1	Darstellung und Einkristallstrukturbestimmung	161
9.6.2	Strukturbeschreibung	162
9.7	$[\text{K}([2.2.2]\text{crypt})]_4[\text{Cr}_4(\text{CO})_{12}(\mu_3\text{-OH})_4]\cdot 19\text{NH}_3$	164
9.7.1	Darstellung und Einkristallstrukturbestimmung	164

9.7.2	Strukturbeschreibung	165
9.8	Zusammenfassung	168
10	Homoatomare Polyanionen des Phosphors, Arsens und Antimons	171
10.1	Einführung	172
10.2	$[K([18]\text{Krone-6})]_2HE_7 \cdot 2NH_3$, $E = P, As$	174
10.2.1	Darstellung und Einkristallstrukturbestimmung	174
10.2.2	Strukturbeschreibung	175
10.3	$[K_{0.5}([18]\text{Krone-6})]K_{0.1}Rb_{0.3}Cs_{2.1}P_7 \cdot 7NH_3$	179
10.3.1	Darstellung und Einkristallstrukturbestimmung	179
10.3.2	Strukturbeschreibung	180
10.4	$[Rb([18]\text{Krone-6})]Rb_2P_7 \cdot xNH_3$, $x = 5.5$ und 6	183
10.4.1	Darstellung und Einkristallstrukturbestimmung	183
10.4.2	Strukturbeschreibung	184
10.5	$[K([18]\text{Krone-6})]_4P_{14} \cdot 12NH_3$	188
10.5.1	Darstellung und Einkristallstrukturbestimmung	188
10.5.2	Strukturbeschreibung	189
10.6	$[K([18]\text{Krone-6})]_3As_{11} \cdot 18NH_3$	190
10.6.1	Darstellung und Einkristallstrukturbestimmung	190
10.6.2	Strukturbeschreibung	191
10.7	$[Rb([2.2.2]\text{crypt})][Rb([18]\text{Krone-6})]_2As_{11}$, RT	193
10.7.1	Darstellung und Einkristallstrukturbestimmung	193
10.7.2	Strukturbeschreibung	194
10.8	$[Cs([18]\text{Krone-6})]_4As_{14} \cdot 8NH_3$	195
10.8.1	Darstellung und Einkristallstrukturbestimmung	195
10.8.2	Strukturbeschreibung	196
10.9	$[Rb([18]\text{Krone-6})]_4As_{14} \cdot C_{12}H_{10} \cdot 4NH_3$	198
10.9.1	Darstellung und Einkristallstrukturbestimmung	198
10.9.2	Strukturbeschreibung	199
10.10	$[K([2.2.2]\text{crypt})]_2Sb_4 \cdot NH_3$	201
10.10.1	Darstellung und Einkristallstrukturbestimmung	201
10.10.2	Strukturbeschreibung	202
10.11	$[Cs([2.2.2]\text{crypt})]_2[Cs(NH_3)_2]Sb_7 \cdot 3NH_3$	204
10.11.1	Darstellung und Einkristallstrukturbestimmung	204
10.11.2	Strukturbeschreibung	205

10.12	Zusammenfassung	207
11	Nebenprodukte	209
11.1	$[\text{K}([2.2.2]\text{crypt})]_2[\text{AuPPh}_2]_2 \cdot 2\text{NH}_3$	209
11.1.1	Darstellung und Einkristallstrukturbestimmung	209
11.1.2	Strukturbeschreibung	210
11.2	$[\text{Cs}([2.2.2]\text{crypt})]_2\text{C}_8\text{H}_8$, in $P\bar{1}$ und $P2_1/c$	212
11.2.1	Darstellung und Einkristallstrukturbestimmung	212
11.2.2	Strukturbeschreibung	213
11.3	$[\text{Cs}([2.2.2]\text{crypt})]_2[\text{Fe}(\text{CO})_3(\eta^3\text{-C}_8\text{H}_8)]_2 \cdot 6\text{NH}_3$	216
11.3.1	Darstellung und Einkristallstrukturbestimmung	216
11.3.2	Strukturbeschreibung	217
11.4	$[\text{K}([2.2.2]\text{crypt})][\text{Cr}(\text{CO})_3(\eta^5\text{-C}_6\text{H}_7)]$	218
11.4.1	Darstellung und Einkristallstrukturbestimmung	218
11.4.2	Strukturbeschreibung	219
12	Zusammenfassung und Ausblick	223
	Literaturverzeichnis	229
	Verzeichnis der Verbindungen	247
	Abbildungsverzeichnis	249
	Tabellenverzeichnis	253
	Anhang	257

Abkürzungen und Definitionen

[2.2.2]crypt	4,7,13,16,21,24-Hexaoxa-1,10-diazabicyclo[8.8.8]hexacosan
[18]Krone-6	1,4,7,10,13,16-Hexaoxacyclooctadecan
^t Am	2-Chloro-2-Methylbutan
ap	apikal
BASF	batch scale factor
^t Bu	1-Chlorobutan
^s Bu	2-Chlorobutan
ⁿ Bu	2-Chloro-2-Methylpropan
CAAC	Cyclische Alkyl-Amino-Carbene
Compl.	Completeness, dt. Vollständigkeit
C.&R.	Clark and Reid
DB[18]Krone-6	1,4,7,14,17,20-Hexaoxa[7.7]orthocyclophan
DB	Dibenzo
DFT	Dichtefunktionaltheorie
diox	Dioxan
ELF	Electron Localization Function, dt. Elektronenlokalisierungsfunktion
en, En	Ethylendiamin
eq	äquatorial
F_0	experimenteller Strukturfaktor
F_c	berechneter Strukturfaktor
$F(000)$	Gesamtelektronenzahl der Elementarzelle
GooF	Goodness-of-fit, $\sqrt{\frac{\sum \omega(F_0^2 - F_c^2)^2}{N_R - N_P}}$
HF	Hartree-Fock
KOZ	Koordinationszahl
LMOs	Localized Molecular Orbitals, dt. lokalisierte Molekülorbitale
me, Me	Methyl
Mes	Mesityl

nbe	Norbornen
N_P	Anzahl Parameter
N_R	Anzahl Reflexe
Ph	Phenyl
PMTA	1,1,4,7,7-Pentamethyldiethylentriamin
^iPr	Isopranyl
py, Py	Pyridin
R_1	$\frac{\sum F_0 - F_c }{\sum F_0 }$
R_{int}	interner R-Wert
tacn	1,4,7-Triazacyclononan
TMEDA	Tetramethylethylendiamin
tol, Tol	Toluol
$\Delta\rho_{max/min}$	minimale/maximale Restelektronendichte
μ	Absorptionskoeffizient
ω	Gewichtungsfaktor
ωR_2	$\sqrt{\frac{\sum \omega(F_0^2 - F_c^2)^2}{\sum \omega F_0^2}}$
ρ	Kristalldichte
σ	Standardabweichung

1 Einleitung

Zintlphasen sind allgemein intermetallische Verbindungen mit stark heteropolarem Charakter deren Zusammensetzung als $M^{m+} E_n^{m-}$ formuliert werden kann, wobei M ein Alkali- oder Erdalkalimetall und E ein Metall oder Halbmetall der Gruppen 13 bis 16 beschreibt (siehe [1], Seiten 1069-1071). Durch einen formal vollständigen Elektronenübertrag vom elektropositiveren Metall auf das elektronegativere Metall oder Halbmetall entstehen anionische Teilstrukturen, die sich strukturell wie Elemente der nächsthöheren Gruppe im Periodensystem verhalten. [2–4] Die Atom-„Anionen“ bilden entsprechend der „Regel nach Zintl“ $(8-N)$ -Bindungen aus, wobei N für die Zahl der Außenelektronen des Atoms steht (siehe [1], Seiten 143, 1070). Erstmals entdeckt wurden sie im Jahr 1891 von *Joannis*, der die Elemente Natrium und Blei in flüssigem Ammoniak kombinierte und dabei eine Verfärbung der Lösung von blau auf grün beobachten konnte. [5] Eduard Zintl gelang es mittels der potentiometrischen Charakterisierung, die Zusammensetzung der in einer Natrium-Blei-Lösung gebildeten Verbindung erstmals als Na_4Pb_9 zu identifizieren und viele weitere solcher „polyanionischen Salze“ darzustellen. [6–11] Präparativ werden Zintlphasen, neben der von *Joannis* etablierten Darstellung in flüssigem Ammoniak, die als Niedertemperatursynthese bezeichnet wird, auch über die Hochtemperaturroute synthetisiert. Dafür werden die Elemente in stöchiometrischen Mengen unter Luftausschluss üblicherweise in Tantal-, Niob- oder Glasampullen eingewogen und bei höheren Temperaturen zur Reaktion gebracht. Die Anionen in Zintlphasen werden Zintlionen genannt und können für bestimmte Elemente charakteristische Käfigstrukturen annehmen. Bekannt sind für die Gruppe 14 unter anderem E'_4 - und E'_9 -Käfige und für die Gruppe 15 E_7 - und E_{11} -Käfige (siehe Abb. 1.1). Tetratetrelide haben die Form eines Tetraeders, Nonatetrelide entweder die eines einfach-überkappten Antiprismas oder die eines dreifach-überkappten trigonalen Prismas. Heptapentelide weisen hingegen eine Nortricyclan-ähnliche Struktur und Undecapentelide eine Trishomocuban-ähnliche Struktur auf. Eine Spezies, die man für Gruppe 14 Elemente bislang nur in oder aus Lösung, nicht aber im durch Hochtempe-

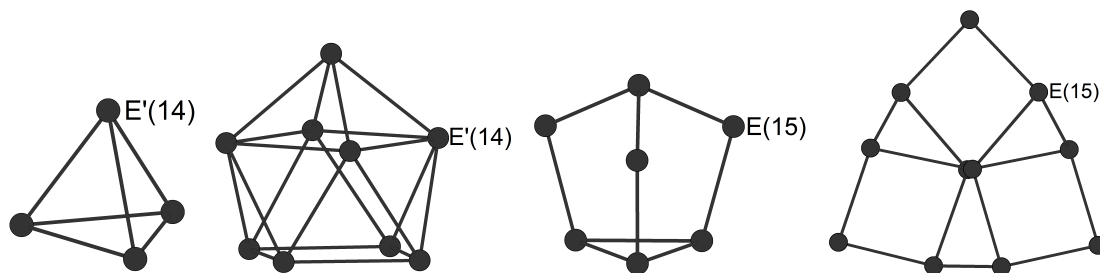


Abb. 1.1 – Die bekanntesten Strukturmotive in Gruppe 14 (E'_4 , E'_9 , links) und Gruppe 15 Zintlphasen (E_7 , E_{11} , rechts).

ratursynthese gewonnenen Festkörper kennt, ist der E'_5 -Käfig, der eine trigonal bipyramidale Gestalt zeigt. Der für Gruppe 15 Elemente dokumentierte E_4 -Ring ist ebenfalls nur aus Lösungs- und Kristallisationsexperimenten bekannt und wird aufgrund der planaren Struktur und der sechs π -Elektronen den Aromaten zugeordnet (siehe [1], Seite 148). Für das Element Bismut existiert bislang keine Festkörperphase, die einen typischen „Zintl-Käfig“ enthält, [12] weshalb man für Umsetzungen in flüssigem Ammoniak oftmals die in Hochtemperatursynthesen darstellbaren metallischen Phasen $A_5\text{Bi}_4$ oder $A_3\text{Bi}_2$ ($A = \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$) verwendet. [13, 14]

Zintlionen eignen sich nicht nur als Ausgangssubstanzen für die Darstellung von größeren, anionischen Spezies wie $[\text{Ge}_9=\text{Ge}_9=\text{Ge}_9=\text{Ge}_9]^{8-}$ [15] oder $[\text{P}_{14}]^{4-}$, [16] sondern zeigen auch besondere Eigenschaften in Reaktionen mit anderen Substanzklassen. Ihr nucleophiler Charakter wird deutlich in Reaktionen mit organischen oder metallorganischen Verbindungen, in denen die Käfig-Anionen als Liganden an organische oder metallorganische Fragmente addieren. Beispiele hierfür sind das $[\text{As}_7(\text{C}_{14}\text{H}_{11})]^{2-}$ [17] oder das $[\text{Sn}_9\text{Zn}(\text{C}_6\text{H}_5)]^{3-}$. [18] Ihre Tendenz, intermetalloide Clusteranionen, darunter auch interstitiell stabilisierte endohedrale Zintlionen, auszubilden zeigt sich anhand des kürzlich charakterisierten $[\text{Ni}_6\text{Sn}_5(\text{CO})_9]^{4-}$ [19] oder des $[\text{Cu}@\text{Sn}_9]^{3-}$. [20]

Das polar protische Lösungsmittel flüssiges Ammoniak vermag Alkalimetalle unter Bildung von solvatisierten Elektronen zu lösen, wobei eine stark reduzierende Elektridlösung entsteht (siehe [1], Seiten 264, 757-759). Die dabei auftretende charakteristische dunkelblaue Farbe ergibt sich ebenfalls beim Lösungsvorgang der metallischen Bismutphasen und mancher Zintlphasen. Solche Ammoniaklösungen eignen sich besonders gut zur direkten Reduktion von Metallcarbonylkomplexen, wodurch negativ geladene Carbonylmetallate synthetisiert werden können. Ein Beispiel ist das vor Kurzem entdeckte, erste Tricarbonylnickelat $[\text{Ni}(\text{CO})_3]^{2-}$. [21]

Für Umsetzungen in flüssigem Ammoniak mit dem Ziel der Kristallgewinnung werden

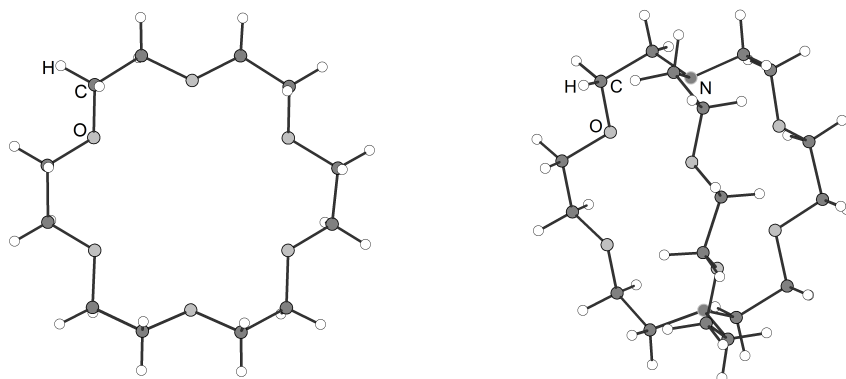


Abb. 1.2 – Die Chelatliganden [18]Krone-6 und [2.2.2]crypt.

häufig die beiden Chelatoren [18]Krone-6 oder [2.2.2]crypt verwendet (siehe Abb. 1.2 und [22], Seiten 1555-1557). Sie gehören zur Klasse der cyclischen Ether und können über die negativ polarisierten Heteroatome koordinative Bindungen zu Alkali- oder Erdalkalimetallkationen oder Wasserstoffbrückenbindungen zu Hydroxid- oder Ammoniumionen ausbilden. Die aus Zintlphasen extrahierten Kationen können durch diese Chelatliganden koordiniert und damit vom anionischen Teilverband isoliert werden, was wiederum zu einer Stabilisierung der polyanionischen Käfige in Lösung beiträgt (siehe [1], Seite 1524). Gleichzeitig können sie als Mineralisatoren fungieren, die den Kristallisationsvorgang initiieren oder unterstützen.

Für diese Arbeit wurden im Forschungsgebiet der Acetylide erneut die A_3E_7 -Phasen für Phosphor und Arsen mit den, schon zuvor von *Goicoechea* und *Grassl* eingesetzten, Monophenyl- und Diphenylacetylderivaten umgesetzt. [17, 23–25] Weiterführend sollte der Einfluss größerer und funktionalisierter Phenylacetylderivate überprüft werden. Die Solvatationsexperimente mit Hydrogenacetylen und Dialkalimetallacetylen lieferten nochmals Hinweise auf das in Lösung vorliegende Gleichgewicht zwischen den Spezies H_2C_2 , C_2H^- und C_2^{2-} , welches zuvor von *Ruschewitz* und *Korber* postuliert und mittels einkristallinen Reaktionsprodukten belegt wurde. [26] Das Reaktionsverhalten dieser Spezies gegenüber den Metallorganylen $ZnPh_2$, $CdPh_2$ und $InPh_3$ in flüssigem Ammoniak wurde deshalb, in Anlehnung an die von *Ruschewitz* durchgeführten Synthesen mit Zink- und Cadmiumsalzen, untersucht. [27, 28] Um die von *Hanauer* gefundenen Bismutide zu reproduzieren und neue isolierte Bismutspezies darzustellen, [29, 30] wurden die metallischen Phasen A_5Bi_4 ($A = K, Rb, Cs$) in An- und Abwesenheit von Chelatmolekülen in flüssigem Ammoniak gelöst. Zusätzlich sollten intermetalloide Bismut-Cluster in Umsetzungen mit ausgewählten Cr-, Mo- und Fe-Übergangsmetallkomplexen dargestellt werden. Ein aus diesen Reaktionen als Neben-

produkt gewonnenes Carbonylmetallat gab Anlass dazu, weitere Reduktionen von homoleptischen Carbonylkomplexen durchzuführen. Dazu sollten die Hexacarbonyle der Chromgruppe, entsprechend der von *Behrens* etablierten Methode, mit Alkalimetallen und darüber hinaus mit metallischen Bismutphasen in flüssigem Ammoniak umgesetzt werden. [31–33] Reaktionen zwischen Gruppe 15 Zintlphasen (P, As, Sb) und den Metallorganylen ZnPh_2 , CdPh_2 und InPh_3 sollten durchgeführt werden, um die Liste der Metallorgano-Zintlionen zu erweitern. [25, 34] Ergänzend wurden auch die heteroatomare Phase mit der nominellen Zusammensetzung NaSnBi_3 [35] und der Gold-Komplex AuPPh_3Cl für diese Reaktionen in flüssigem Ammoniak eingesetzt. [36]

Teil I

Experimentelles

2 Apparaturen und Arbeitstechniken

2.1 Arbeiten unter Inertbedingungen und mit flüssigem Ammoniak

Luft- und feuchtigkeitsempfindliche Feststoffe wurden in einer Glovebox (Labmaster MB 130 G, der Firma MBraun, Garching) unter Argon (Reinheit 99.998%, der Firma Linde Gas) gelagert und ausschließlich dort in Schlenk-Gefäße eingewogen. Alle Reaktionsgefäße wurden, um Restfeuchtigkeit von der Innenglaswand zu entfernen, vor Verwendung jeweils dreimal unter einem dynamischen Vakuum ausgeheizt und nach dem Abkühlen mit Argon (Reinheit 99.996%, der Firma Linde Gas) geflutet. Um Ammoniak als Lösungsmittel verwenden zu können, wurde die in Abbildung 2.1 skizzierte Vakuum-/Schutzgasanlage um eine Kühlfalle und eine Ammoniak-Gasflasche erweitert. Die beiden Hauptrohre der Anlage sind durch die Buchstaben S für Schutzgas und V für Vakuum gekennzeichnet. Diese Leitungen boten zum einen Anschlussmöglichkeiten über Winkelschliffe zu Reaktionsgefäßen (R) und zum anderen im Falle der V-Linie zu einer Drehschieberpumpe (P) und im Falle der S-Linie zu einer Trockenstrecke (T1) des Schutzgases (Ar). Letztere bestand aus vier Glassäulen, die mit Blaugel, Sicapent, Kaliumhydroxid und Molekularsieb befüllt waren, sowie aus einem Röhrenofen mit Titanschwamm (O), welcher auf 750 °C aufgeheizt war, um dem Schutzgas jegliche Restfeuchtigkeit zu entziehen. Quecksilbersteigrohre (Q) und Blasenähler (B) dienten bei der optischen Abschätzung des Argondrucks und fungierten weiter als Überdruckregulatoren. Die an einer Hahn-gesteuerten Anschlussstelle montierte Kühlfalle (K) stellte über einen Schlauch die Vorrichtung zur Gasflasche (NH₃) her. Von dieser strömte Ammoniakgas in die Ethanol-Trockeneis-gekühlte Kühlfalle, in welcher es aufgrund der Unterschreitung des Siedepunktes von -33 °C kondensierte. Zur Trocknung wurde das flüssige Ammoniak mindestens 24 Stunden vor Verwendung über Natrium oder Kalium gelagert. Die dadurch auftretende blaue Farbe resultierte aus den in Lösung entstehenden solvatisierten Elektronen des Alkalimetalls. Das Lösungsmittel wurde in

die angeschlossenen Reaktionsgefäße überführt, indem das Kältebad vom Vorratsgefäß entfernt wurde, die Kühlung an den Schlenk-Kolben aber bestehen blieb.

2.1.1 Einleiten von Acetylen

Das Einleiten von Acetylen (Reinheit 99.5 %, der Firma Linde Gas) erfolgte über eine gängige Vakuum-/Schutzgasanlage, wie sie in Abbildung 2.1 gezeigt ist, und die über Winkelschliffe angehängte Acetylenanlage. Das Gas (C_2H_2) wurde, bevor es das Reaktionsgefäß (R) erreichte, über eine Trockenstrecke (T2) geleitet. Diese bestand aus vier Glassäulen, die mit Orangegel und Sicapent gefüllt waren, um dem Gas Restfeuchtigkeit zu entziehen. Ein Blasenähler (B) sowie Quecksilbersteigrohre (Q) an der Schutzgasanlage dienten zur optischen Abschätzung des Acetylendrucks und zum Ausgleich von Druckschwankungen. Um die Reaktionsoberfläche zwischen der Ammoniaklösung und des Gases während des Einleitens zu erhöhen wurde das Schlenk-Gefäß im und kurzzeitig außerhalb des Kältebades vorsichtig geschüttelt.

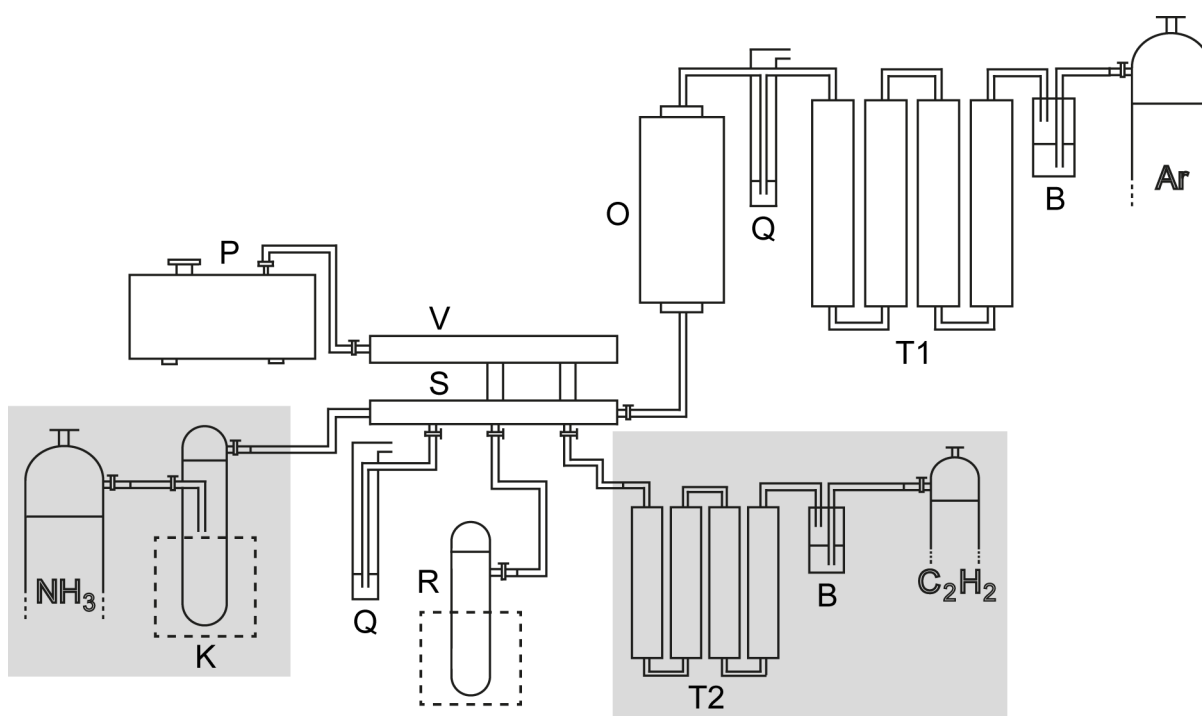


Abb. 2.1 – Schematische Darstellung der Vakuum-/Schutzgasanlage mit den Erweiterungen zu den Ammoniak- und Acetylenanlagen.

2.1.2 Raumtemperaturansätze mit flüssigem Ammoniak

Für die Präparation von bei Raumtemperatur gelagerten Ammoniak-Ansätzen wurden Ampullen aus DURAN[®]-Glas verwendet, die wie Schlenk-Gefäße an eine Vakuum-/Schutzgas-/Ammoniakanlage angeschlossen werden konnten. Vor dem Kondensieren des Lösungsmittels auf die Edukte wurde die Ampulle (D) unter Inertbedingungen verjüngt (siehe Abb. 2.2). Beim Verschließen mittels eines Erdgas-Sauerstoff-Handbrenners (H; Modell 141, der Firma Arnold Gruppe, Weilburg) bei niedrig eingestelltem Argon-Druck wurde die Ampulle samt Ammoniak stets im Kühlbad (K) gehalten. Die fertigen Ampullen wurden in einer speziell für den Arbeitskreis konzipierten Stahlapparatur gelagert, in der jede einzelne Ampulle in einem Stahlzylinder stand.

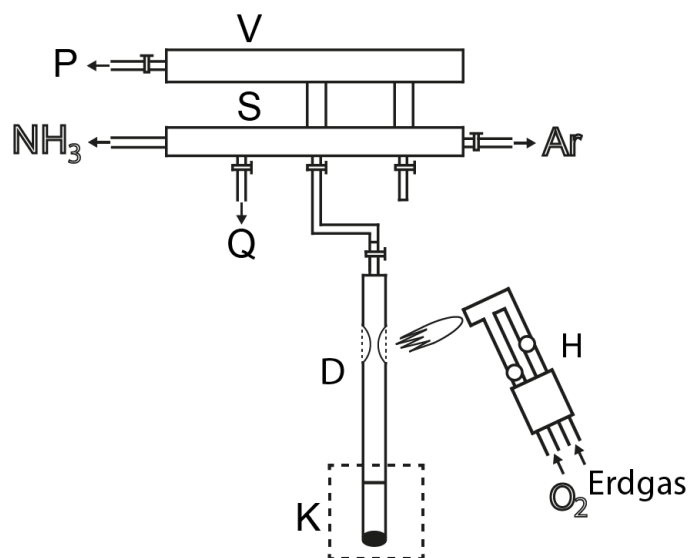


Abb. 2.2 – Schematische Darstellung des Abschmelzens einer verjüngten Raumtemperatur-Ampulle an einer Schutzgasanlage.

2.2 Festkörperdarstellung in Tantal- oder DURAN[®]-Ampullen

Die Synthese einiger Festkörper erfolgte, bedingt durch die notwendigen hohen Reaktionstemperaturen, in Tantal-Ampullen (Rohre und Bleche der Firmen WHS Sondermetalle, Grünsfeld und Plansee SE, Reutte). Mit Hilfe einer Schweißanlage gelang die Versiegelung unter Inertgas. Dazu wurde die Ampulle (A), wie in Abbildung 2.3 gezeigt, in der Messing-Halterung (M) mittels einer Madenschraube befestigt und durch

einen Wasserdurchlauf gekühlt. Letzterer verhinderte die vorzeitige Reaktion der Edukte durch die beim Schweißvorgang entstehende Hitze. Die Wolfram-Stabelektrode (W; WT20, 2×150 mm, der Firma Plansee) wurde zur optimalen Ausbildung des Lichtbogens circa 2 mm über dem Ampullen-Deckel positioniert. Ein Kegelschliff (Ks) am

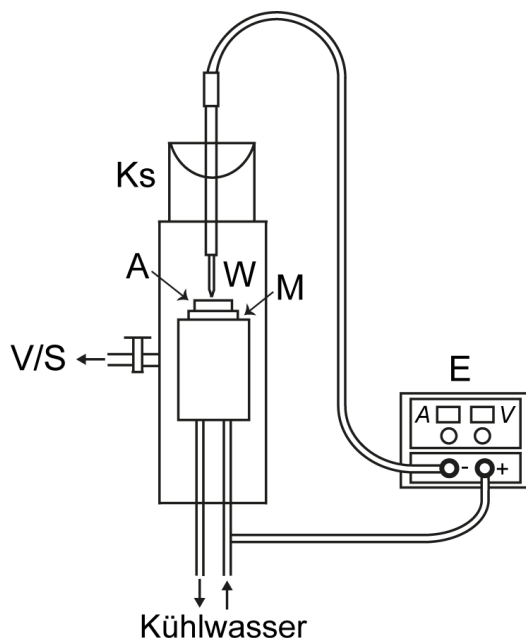


Abb. 2.3 – Schematische Darstellung der Schweißanlage zum Versiegeln von Tantal-Ampullen im Argon-Plasma.

oberen Ende der Anlage ermöglichte die freie Drehung der Wolframstabelektrode, die durch besagten Schliff hindurch mit dem Minuspol (–) des Schweißgeräts (E; Trans-Tig 1700 GIF, der Firma Fronius) verbunden war. Der Stromkreislauf wurde geschlossen, indem eine der kupfernen Kühlleitungen mit dem Pluspol (+) verkabelt wurde. Nach dreimaligem Evakuieren und Fluten des gesamten Aufbaus über eine gängige Vakuum-/Schutzgasapparatur (V/S) wurde die Anlage unter Argon gesetzt. Die Betätigung eines Trittpedals, welches an einem Hochspannungsgenerator angeschlossen war, führte zur Bildung des Argon-Plasmas und des dadurch stabilisierten Lichtbogens. Die beim Schweißvorgang herrschenden Spannungs- und Stromwerte lagen bei 85–95 V und 40–50 A. Die versiegelte Tantal-Ampulle wurde, um eine Reaktion mit Luftsauerstoff bei hohen Temperatur auszuschließen, unter Argon-Atmosphäre in eine Schutzampulle aus Quarzglas eingeschmolzen. Das vorherige Verjüngen der Quarz-Ampulle und das Abschmelzen gelang mittels eines Wasserstoff-Sauerstoff-Handbrenners (Modell 126/1, der Firma Arnold Gruppe, Weilburg) und eines Quickfit-Ansatzstückes, welches an eine gängige Schutzgasanlage angeschlossen wurde.

Festkörper-Verbindungen, deren Darstellung bereits bei Temperaturen bis zu 500 °C möglich war, wurden aufgrund des kostengünstigeren Materials in DURAN®-Ampullen zur Reaktion gebracht. Dazu wurde die mit den Edukten beschickte Glasampulle an eine Schutzgasanlage angeschlossen und nach dreimaligem Evakuieren und Fluten unter niedrigem Argon-Druck mittels eines Erdgas-Sauerstoff-Handbrenners (Modell 141 der Firma Arnold, Weilburg) versiegelt.

3 Synthesevorgehen

3.1 Bezugsquellen und Darstellungen der Edukte

Edukte, die sich nur durch unverhältnismäßig hohen Aufwand darstellen ließen, wurden kommerziell erworben und vor Verwendung oder Lagerung in der Glovebox gereinigt oder getrocknet. Die Elemente Natrium und Kalium wurden dazu geseigert und das

Tab. 3.1 – Übersicht über die Spezifikationen und Bezugsquellen der kommerziell erworbenen Edukte.

Element/Verbindung	Spezifikation	Bezugsquelle
Na	Stangen, in Mineralöl, 99%	Sigma Aldrich, Taufkirchen
K	Stangen, in Mineralöl, 98%	---
P	Pulver, 99.99%	---
As	Pulver, 99.997%	---
Sb	Pulver, 99.5%	---
Bi	Granulat, 99.99%	Merck, Darmstadt
	Pulver, 99%	---
[18]Krone-6	98%	Sigma Aldrich, Taufkirchen
[2.2.2]crypt	Kryptofix 222, 98%	---
HCPPh	98%	---
C ₂ Ph ₂	98%	---
ZnPh ₂	98%	---
M(CO) ₆ (M= Cr, Mo, W)	98 %, 98%, 97 %	---
Cr(CO) ₃ (η^6 -C ₆ H ₆)	98%	---
Fe(CO) ₃ (η^4 -C ₈ H ₈)	98%	---
2-Trifluoromethylphenylacetylen	97%	AlfaAesar, Kandel
1-n-Hexyl-4- [(p-tolyl)ethynyl]benzol	99+%	---
1-Ethyl-4-[(4-n-hexylphenyl) ethynyl]benzol	99+%	---

Chelatmittel [18]Krone-6 zunächst über Nacht bei 50 °C getrocknet und bei 80 °C sublimiert. Andere Edukte konnten entweder in ausreichend hohen Reinheiten gekauft oder

durch bekannte Synthesevorschriften selbst dargestellt werden. Die am Arbeitskreis verwendeten Alkalimetalle Rubidium und Caesium wurden nach der Herstellung mittels Destillation gereinigt und anschließend bis zur Verwendung in der Glovebox gelagert. Die heteroleptischen Carbonylkomplexe wurden im Rahmen des metallorganischen Praktikums am Lehrstuhl Scheer von Studenten hergestellt und IR-spektroskopisch analysiert. Die Mischphasen $\text{Rb}_5\text{Bi}_4/\text{RbBi}_2$ und $\text{RbBi}/\text{RbBi}_2$ entstanden bei den Versuchen, die Rb_5Bi_4 - und Rb_3Bi_2 -Phase in DURAN[®]-Glas zu synthetisieren.

Tab. 3.2 – Übersicht über die Darstellungen der Edukten.

Element/Verbindung	Darstellung
Rb, Cs	nach [37]
AC_2H ($A = \text{Na-Cs}$)	nach [38]
Cs_4Ge_4 , $\text{K}_2\text{Rb}_2\text{Ge}_4$	in Tantal, 4 A : 4 Ge $25\text{ °C} \xrightarrow{25\text{ °C/h}} 950\text{ °C} \xrightarrow{2\text{ Tage}} 950\text{ °C} \xrightarrow{20\text{ °C/h}} 25\text{ °C}$
K_3P_7	nach [39]
Rb_3P_7	nach [40]
Cs_3P_7	nach [41]
K_3As_7 , Rb_3As_7	nach [42]
Rb_3Sb_7	nach [43]
NaSnBi_3	nach [35]
A_5Bi_4 , K_5Sb_4 ($A = \text{K, Rb, Cs}$)	nach [13], 5 A : 4 Bi/Sb ($A = \text{K, Rb, Cs}$)
$\text{Rb}_5\text{Bi}_4/\text{RbBi}_2$	in DURAN [®] , 3 Rb : 2 Bi $25\text{ °C} \xrightarrow{25\text{ °C/h}} 450\text{ °C} \xrightarrow{1\text{ Tag}} 450\text{ °C} \xrightarrow{20\text{ °C/h}} 25\text{ °C}$
$\text{RbBi}/\text{RbBi}_2$	in DURAN [®] , 5 Rb : 4 Bi $25\text{ °C} \xrightarrow{25\text{ °C/h}} 450\text{ °C} \xrightarrow{1\text{ Tag}} 450\text{ °C} \xrightarrow{20\text{ °C/h}} 25\text{ °C}$
CsSb	nach [44]
CdPh_2	nach [22] S. 1762
InPh_3	nach [45, 46]
AuPPh_3Cl	nach [47, 48]
$\text{Mo}(\text{CO})_3(\eta^6\text{-C}_7\text{H}_8)$	nach [49–51] am Arbeitskreis Scheer
$\text{Mo}(\text{CO})_3(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{H}$	nach [52] am Arbeitskreis Scheer
$\text{W}(\text{CO})_3(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Cl}$	nach [52, 53] am Arbeitskreis Scheer

3.2 Vorgehen bei Umsetzungen in flüssigem Ammoniak

Für Ansätze mit flüssigem Ammoniak bei tiefen Temperaturen wurden die Schlenk-Kolben zunächst dreimal unter einem dynamischen Vakuum ausgeheizt, jeweils nach dem Abkühlen mit Argon geflutet und anschließend in der Glovebox mit den Edukten

beschickt. Die Reaktionsgefäße wurden an der Ammoniak-Anlage unter ein statisches Vakuum gesetzt und in einem Trockeneis-Ethanol-Bad gekühlt. Je nach Ansatzgröße variierte das Volumen an kondensiertem Ammoniak zwischen 5 und 15 mL. Die Kolben wurden bis zum erneuten Öffnen in Gefriertruhen bei $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ oder $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ gelagert. Mit Ampullen, welche für Raumtemperaturansätze genutzt werden sollten, wurde analog verfahren. Es wurden allerdings nur 2–4 mL Ammoniak kondensiert. Das Verschließen und die Lagerung der Ampullen erfolgte wie in Unterabschnitt 2.1.2 beschrieben. In einige Reaktionsansätze wurde nach dem Kondensieren von Ammoniak gasförmiges Acetylen in die Lösungen eingeleitet. Dazu wurde der in Unterabschnitt 2.1.1 erklärte Versuchsaufbau verwendet. Die Einleitedauer variierte dabei je nach Ansatzgröße zwischen 10 und 30 Minuten.

3.3 Vorgehen bei Festkörperansätzen

Für Hochtemperaturdarstellungen von Festkörperphasen wurden Tantal- oder dreimal ausgeheizte und geflutete DURAN®-Ampullen in der Glovebox mit den Edukten beschickt und danach mit einem Tantal-Deckel oder einem Arbeitskreuz abgedeckt. Im Falle der Tantal-Ampullen wurde darauf geachtet, dass das Reaktionsgefäß nach dem Ausschleusen schnellstmöglich in der Messinghalterung befestigt und in der Tantal-Anlage unter Schutzgas gesetzt wird. Wie in Abschnitt 2.2 beschrieben wurden die Ampullen versiegelt und in eine Quarzglas-Schutzampulle eingeschmolzen. Die DURAN®-Ampullen wurden an die Vakuum-/Schutzgasanlage angeschlossen und unter geringem Argon-Druck mittels Handbrenner verschlossen.

4 Analytik

4.1 Pulverdiffraktometrie

Die Charakterisierung der eigens dargestellten Festkörperphasen erfolgte röntgenographisch an einem Pulverdiffraktometer Stadi P der Firma *STOE&Cie.* Dieses Gerät enthielt eine Kupfer und eine Molybdän Sealed Tube Röntgenröhre mit Feinfokus. Die Isolierung der $K_{\alpha 1}$ -Wellenlänge erfolgte über einen Germanium-Monochromator, das Auffangen der gebeugten Strahlung an einem MYTHEN 1K Detektor der Firma Dectris (Aktivbereich 64×8 mm). Proben, die Schweratome enthielten, wurden circa zur Hälfte mit Quarzglas-Pulver verdünnt. Als Probenträger dienten Mark-Röhrchen der Firma WJM-Glas Müller, welche nach dem Befüllen in der Glovebox mittels Bunsenbrenner versiegelt wurden.

4.2 Einkristallröntgenstrukturanalyse

4.2.1 Geräte und Software

Unterschiedliche Einkristallröntgendiffraktometer der Firmen *Oxford Diffraction*, *Agilent Technologies* und *Rigaku* standen für Messungen zur Auswahl. Da die einzelnen Bauteile einiger Geräte, insbesondere Röntgenröhren und Detektoren, während der Anfertigung dieser Arbeit mehrmals getauscht wurden, gibt Tabelle 4.1 nur allgemein gültige Daten an. Die Software CrysalisPRO [54] wurde sowohl zur Datensammlung während der Messung als auch zur nachfolgenden Datenreduktion und -integration sowie für Absorptionskorrekturen verwendet. Die Strukturlösung und -verfeinerung erfolgte über die graphische Oberfläche Olex² [55] mit den Software-Programmen ShelXT [56] und ShelXL. [57] Eine Überprüfung der Symmetrieelemente (ADDSYM [58,59]) und auf Verzwillingungen (TwinRotMat) erfolgte über PLATON [60]. Abbildungen der Strukturen wurden mit Diamond [61] und technische Zeichnungen der Apparaturen mit Adobe

Tab. 4.1 – Übersicht über die verwendeten Einkristallröntgendiffraktometer und deren Bauteile. ST= Sealed Tube, FF= Feinfokus, MF= Mikrofokus

	Gemini R Ultra	SuperNova	SuperNova	GV50	GV50
Hersteller	Oxford Dif.	Agilent	Agilent	Agilent	Rigaku
Strahlung	Cu, Mo	Cu	Mo	Cu	Cu
Wellenlänge [Å]	1.54178 0.71073	1.54178	0.71073	1.54178	1.54178
Röntgenquelle	ST, FF		MF		
Monochromator			Spiegel		
Kollimator			0.5 mm		
CCD-Detektor	Atlas	Atlas	Eos	Titan	Titan
Aktivbereich	135 mm	135 mm	92 mm	135 mm	165 mm

Illustrator[®] und Adobe Photoshop[®] angefertigt.

4.2.2 Isolierung von Kristallen

Zur luft- und feuchtigkeitsgeschützten sowie Stickstoff-gekühlten Isolierung von Kristallen wurde der in Abbildung 4.1 gezeigte Aufbau verwendet. [62] Der in einem De-

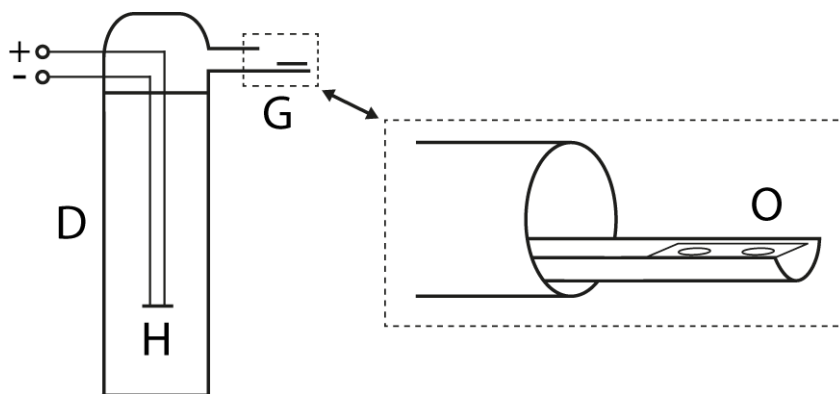


Abb. 4.1 – Schematische Darstellung des Aufbaus zur luft- und feuchtigkeitsgeschützten sowie Stickstoff-gekühlten Isolierung von Kristallen.

war (D) vorhandene flüssige Stickstoff wurde mittels eines Heizelements (H) erwärmt und der dabei entstandene Dampf über eine Glasbrücke (G) zu einem Mikroskop geleitet. Das im Objekträger (O) befindliche farblose perfluorierte Öl, welches durch den Stickstoffstrom gekühlt wurde, diente als geeignetes Medium, um entnommene Proben auf Kristalle untersuchen zu können. Zur Probenentnahme mittels Löffelspatel wurden die Schlenk-Kolben vorsichtig im dynamischen Argon-Gegenstrom an ei-

ner Vakuum-/Schutzgasanlage geöffnet. Mit Cryo Loops (MiTeGen, 50 μm - 150 μm) konnten Kristalle aus dem Öl entnommen, in einem mit flüssigem Stickstoff befüllten Hand-Dewar zum Diffraktometer transportiert und anschließend im Stickstoffstrom des jeweiligen Gerätes auf den Goniometerkopf montiert werden. Messungen erfolgten immer bei 123 K.

4.3 Quantenmechanische Rechnungen

Schnelle und unkomplizierte DFT-Rechnungen bezüglich der Geometrieoptimierung von kleinen Molekülen in der Gasphase sowie die Ermittlungen von Molekülorbitalen und Populationen erfolgten mit dem Programm TURBOMOLE [63]. Grundlage dafür waren die aus Einkristallröntgenexperimenten gewonnenen xyz-Koordinaten. Orbitale wurden mittels der def2-TZVP(P) Basissätze [64, 65] beschrieben, wobei für Schwereatome effektive Kernpotentiale (Sb: $n_{\text{Kern}} = 28$, Bi: $n_{\text{Kern}} = 60$, [66]) eingeführt wurden. Lokalisierte Molekülorbitale (LMOs) wurden nach der Methode von Boys [67–69] mit einer Zyklenzahl von 3000 bestimmt. Die Mullikens Populationsanalyse wurde standardmäßig durch Akzeptieren der default-Werte ausgeführt. Die HF-Berechnung der Elektronenlokalisierungsfunktion (ELF, [70–76]) erfolgte mit der Software dgrid [77]. Visuelle Darstellungen gelangen für die LMOs mit gOpenMol [78] und für die ELF mit Molekel [79]. Für Letztere wurden die Isoflächen bei unterschiedlichen η -Werten verwendet.

Teil II

Ergebnisse und Diskussion

5 Verbindungen aus Umsetzungen mit Acetylanderivaten oder Acetylid

Kapitelübersicht

Tab. 5.1 – Übersicht über die im Kapitel diskutierten Verbindungen.

Verbindung	
$[\text{Rb}([18]\text{Krone-6})]_2[\text{As}_3\text{C}_2\text{H}(\text{Ph})]$	Abschnitt 5.2
$[\text{K}([18]\text{Krone-6})][(\text{PhHC}=\text{CH})\text{P}(\text{HC}=\text{CHPh})_{0.5}(\text{C}\equiv\text{CPh})_{0.5}]\cdot 2\text{NH}_3$	Abschnitt 5.3
$[\text{K}([18]\text{Krone-6})][(\text{F}_3\text{C}-\text{PhHC}=\text{CH})\text{As}(\text{C}\equiv\text{CPh}-\text{CF}_3)]\cdot 3\text{NH}_3$	Abschnitt 5.4
$[\text{Cs}([18]\text{Krone-6})]_2[\text{Zn}(\text{C}_2\text{H})_4]\cdot 8\text{NH}_3$	Abschnitt 5.5
$\text{Rb}_3[\text{Rb}([18]\text{Krone-6})][\text{Cd}(\text{C}_2\text{H})_4]_2\cdot 2[18]\text{Krone-6}\cdot 4\text{NH}_3$	Abschnitt 5.6
$[\text{Cs}([2.2.2]\text{crypt})][\text{InPh}_3(\text{C}_2\text{H})]$	Abschnitt 5.7

5.1 Einführung

Das Themengebiet der Organo-Zintlverbindungen wird bereits seit einigen Jahren erfolgreich erforscht. Die erste Verbindung, die einen organo-funktionalisierten Ge_9 -Käfig mit einer kovalenten C–Ge-Bindung beinhaltet, ist das von *Ugrinov* und *Sevov* synthetisierte $[\text{K}([2.2.2]\text{crypt})]_2[\text{Ph-Ge}_9\text{-SbPh}_2]$. [80] Dargestellt wurde es 2003 in der Reaktion zwischen K_4Ge_9 , SbPh_3 und $[2.2.2]\text{crypt}$ in Ethylendiamin. 2007 gelang es ihnen, die dialkylierten Dimere mit der allgemeinen Summenformel $[\text{R-Ge}_9\text{-Ge}_9\text{-R}]^{4-}$, wobei R für ^tBu , ^sBu , ^nBu oder ^tAm steht, herzustellen. [81] Die Edukte für die erfolgreichen Umsetzungen waren K_4Ge_9 , $[2.2.2]\text{crypt}$ und die entsprechenden Alkylchloride. Durch den Einsatz von $\text{FcC}\equiv\text{CH}$ in einer ähnlichen Reaktion konnten *Hull* und *Sevov* das erste Organo-Zintl-organometallische Anion $[\text{FcCH=CHGe}_9\text{CH=CHFc}]^{2-}$ synthetisieren. [82] Während der Reaktion wird dabei die Dreifachbindung zu einer Doppelbindung protoniert. Neben dem genannten Acetylderivat führten auch $[\text{FcC}\equiv\text{C}]\text{K}$, $\text{PhC}\equiv\text{CH}$, $^t\text{BuC}\equiv\text{CH}$, $\text{PhC}\equiv\text{CPh}$ oder $4\text{-MeOPhC}\equiv\text{CH}$ zu neuen, massenspektroskopisch nachgewiesenen Verbindungen dieser Art. Im gleichen Jahr erschien eine weitere Publikation der beiden Autoren, in der sie von ihren Umsetzungen mit $[\text{Me}_3\text{SiC}\equiv\text{CSiMe}_3]$ und anderen Acetylderivaten mit sekundären funktionellen Gruppen berichteten. Ihnen gelang dabei nicht nur die Synthese des $[\text{CH}_2=\text{CHGe}_9\text{CH=CH}_2]^{2-}$ -Anions, sondern auch die Löslichkeit dieser anionischen Einheiten in organischen Lösungsmitteln mittels Kationen-Austausch-Reaktionen zu erhöhen (siehe Abb. 5.1). [83] Der Übertrag auf funktionalisierte Sn_9 -Käfige erfolgte 2008 durch *Chapman* und *Sevov*. Die analogen Reaktionen mit K_4Sn_9 und Alkylchloriden oder Acetylderivaten lieferten verschiedene Verbindungen mit der allgemeinen Summenformel $[\text{Sn}_9\text{-R}]^{3-}$. [84] Detaillierte Untersuchungen zum Entstehungsmechanismus der Ge-Spezies sowie die Kristalldaten von $[\text{K}([2.2.2]\text{crypt})]_3[\text{Ge}_9(\text{C}_5\text{H}_9)]$ und $[\text{K}([2.2.2]\text{crypt})]_2[\text{Ge}_9(\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_2)_2)]$ veröffentlichten *Hull* und *Sevov* im Jahr 2009. [85] Nachdem die Handhabung von gasförmigem Acetylen im Zeitraum der oben genannten Untersuchungen noch Probleme bereitete, gelangen *Turberville* und *Goicoechea* 2012 die ersten erfolgreichen Umsetzungen mit C_2H_2 . [23] In ihren Versuchen setzten sie, nicht wie *Sevov et al.* Gruppe 14-, sondern Gruppe 15-Zintlphasen, nämlich K_3P_7 und K_3As_7 als Edukte ein. Die daraus entstandenen Verbindungen mit der allgemeinen Summenformel $[\text{E}_3\text{C}_2\text{H}_2]^-$, wobei E für Phosphor oder Arsen steht, sind unter dem Begriff 1,2,3-Tripnictolide bekannt. Sie konnten als $[\text{K}([2.2.2]\text{crypt})]$ - oder $[\text{K}([18]\text{Krone-6})]$ -Salze aus Dimethylformamid isoliert werden. Die isolierten Ringe wurden außerdem in Reak-

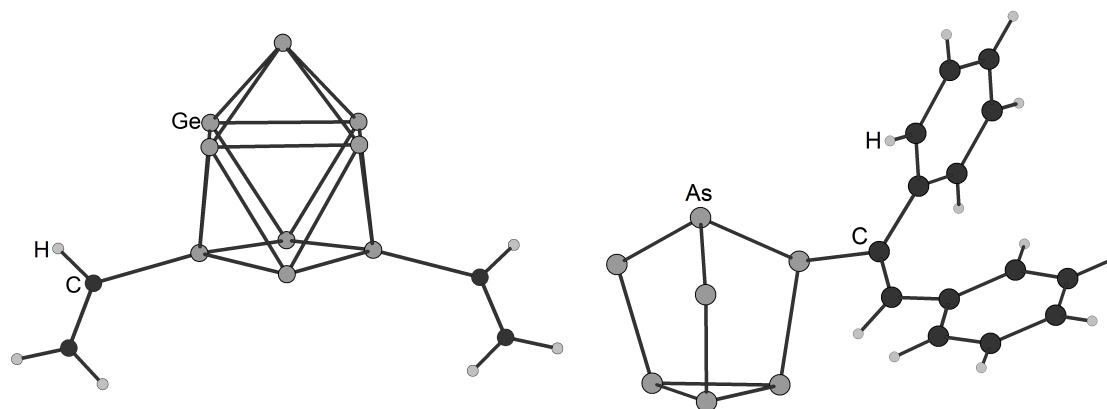


Abb. 5.1 – Die anionischen Einheiten $[\text{CH}_2=\text{CHGe}_9\text{CH}=\text{CH}_2]^{2-}$ (links) [83] und $[\text{As}_7\text{CPh}=\text{CHPh}]^{2-}$ (rechts) [17].

tionen mit $[\text{Ru}(\text{COD})\{\eta^3\text{-CH}_3\text{C}(\text{CH}_2)_2\}_2]$ zu den neuartigen anionischen Komplexen $[\text{Ru}(\eta^5\text{-E}_3\text{C}_2\text{H}_2)\{\eta^1\text{-CH}_3\text{C}(\text{CH}_2)_2\}\{\eta^3\text{-CH}_3\text{C}(\text{CH}_2)_2\}]^-$ ($E = \text{P}, \text{As}$) umgesetzt. Auch einfach und zweifach phenylsubstituierte Acetylderivate reagierten in weiteren Reaktionsansätzen zu den entsprechenden Tripnictolid-Anionen. [24] Die Summenformel kann allgemein als $[\text{E}_3\text{C}_2\text{RR}']^-$ ($E = \text{P}, \text{As}$) formuliert werden. R und R' stehen entweder beide für H-Atome oder Phenylliganden oder bei Einsatz des asymmetrischen Monophenylacetylen für ein H-Atom und einen Phenylligand. Das Reaktionsverhalten dieser Ringe wurde in Ligandenaustausch-Reaktionen mit verschiedenen heteroleptischen Molybdäncarbonylkomplexen getestet, wobei die *piano stool*-Komplexanionen mit der allgemeinen Summenformel $[(\eta^5\text{-E}_3\text{C}_2\text{RR}')\text{Mo}(\text{CO})_3]^-$ entstanden. *Korber et al.* führten analoge Reaktionen in flüssigem Ammoniak durch und konnten dadurch nicht nur Ammoniakatstrukturen der 1,2,3-Tripnictolide charakterisieren, sondern auch einige zu *Sevov's* Gruppe 14 ähnliche Additionsprodukte für die Gruppe 15 Zintlionen P_7^{3-} und As_7^{3-} darstellen. *T. Grassl* beschrieb in seiner Dissertation von 2016 die Tripnictolid-Verbindungen $[\text{K}([18]\text{Krone-6})(\text{NH}_3)_2]\text{P}_3\text{C}_2\text{H}_2 \cdot 2\text{NH}_3$, $[\text{Cs}([18]\text{Krone-6})(\text{NH}_3)_2]\text{P}_3\text{C}_2\text{H}_2$ und $[\text{Rb}([18]\text{Krone-6})]\text{As}_3\text{C}_2\text{H}_2$ sowie die Additionsprodukte $[\text{K}([18]\text{Krone-6})_2]\text{P}_7\text{C}_2\text{H}(\text{Ph})_2 \cdot 3\text{NH}_3$ und $[\text{Cs}([18]\text{Krone-6})_2]\text{As}_7\text{C}_2\text{H}(\text{Ph})_2 \cdot 6\text{NH}_3$ (siehe Abb. 5.1). [25] Außerdem gelang es ihm $[\text{K}([18]\text{Krone-6})_2]\text{KP}_7\text{C}_2\text{Ph}_2 \cdot 2.5\text{NH}_3$, $[\text{Rb}([18]\text{Krone-6})_3]\text{As}_7 \cdot 2\text{C}_2\text{Ph}_2 \cdot 4\text{NH}_3$ und $[\text{Rb}([18]\text{Krone-6})_6]\text{As}_7 \cdot \text{As}_{11} \cdot \frac{1}{3}\text{C}_2\text{Ph}_2 \cdot 13.3\text{NH}_3$ zu synthetisieren. In diesen Verbindungen liegt das Diphenylacetylen-Molekül unverändert vor. *Korber et al.* veröffentlichten 2015 das Diarsabarrelen $\text{As}_2\text{C}_6\text{H}_6$, das aus den Reaktionen zwischen $\text{Rb}_3\text{As}_{11}$ oder $\text{Cs}_3\text{As}_{11}$ und Acetylen in Ammoniak isoliert werden konnte. [17] Die Verbindung $\text{C}_2\text{H}_2 \cdot 2\text{NH}_3 \cdot [18]\text{Krone-6}$ tritt häufiger als Neben-

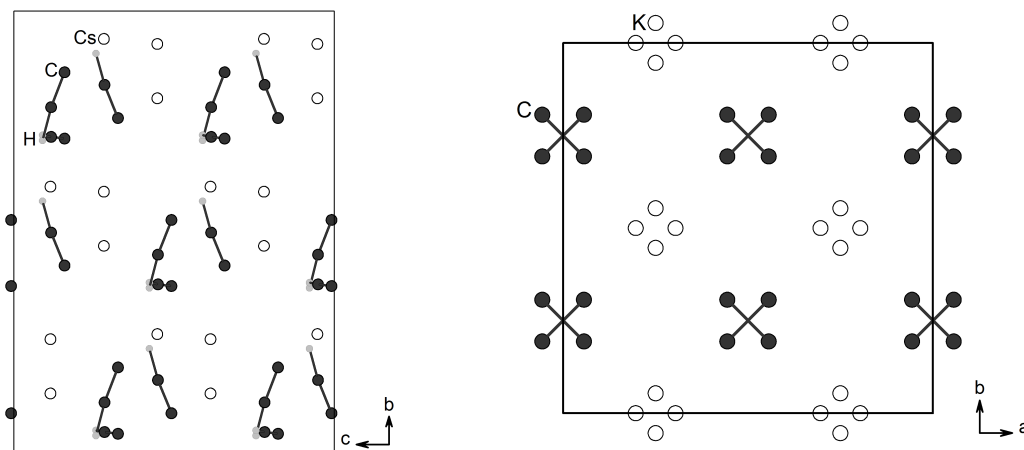


Abb. 5.2 – Die Elementarzellen von CsC_2H (rechts, RG: $R3c$) [38] und K_2C_2 bei Raumtemperatur (links, RG: $I4_1/acd$) [95].

produkt bei Umsetzungen mit C_2H_2 und [18]Krone-6 in flüssigem Ammoniak auf. [86] In Abschnitt 5.2 bis Abschnitt 5.4 werden ein Solvat-freies 1,2,3-Triarsolid sowie zwei neuartige Produkte aus Umsetzungen mit Acetylderivaten vorgestellt und diskutiert. Reines Acetylen spielt bei Synthesen für Festkörperverbindungen schon deutlich länger eine entscheidende Rolle. Bereits 1898 berichtete *Moissan* über die Alkalimetallacetylide Na_2C_2 und K_2C_2 , die aus den vorher synthetisierten Hydrogenacetylen durch Erhitzen im Hochvakuum hergestellt werden konnten. [87–89] Die Hydrogenacetylide wurden dafür wiederum durch Einleiten von gasförmigem Acetylen in Alkalimetall-Ammoniak-Lösungen dargestellt. 1937 beschrieben *Vaughn et al.*, dass auch die Reaktion zwischen Alkalimetallamiden und Acetylen zu diesen Produkten führte. [90] NaC_2H , KC_2H , RbC_2H kristallisieren in der tetragonalen Raumgruppe $P4/nmm$ und enthalten ein lineares $\text{C}\equiv\text{C}$ -Fragment mit C–C-Bindungslängen von circa 1.23 Å. [91–94] Die Strukturaufklärung des CsC_2H erfolgte erst deutlich später, nämlich 1999 durch *Kockelmann* und *Ruschewitz*. [38] Es konnte in der trigonalen Raumgruppe $R3c$ gelöst und verfeinert werden (siehe Abb. 5.2, links). Im gleichen Jahr publizierten *Ruschewitz et al.* die phasenreinen Synthesen, Kristallstrukturen und die spektroskopischen Eigenschaften von Na_2C_2 und K_2C_2 . [95] Beide kristallisieren bei Raumtemperatur in der tetragonalen Raumgruppe $I4_1/acd$ und durchlaufen bei höheren Temperaturen eine reversible Phasenumwandlung in eine kubische Hochtemperatur-Modifikation (siehe Abb. 5.2, rechts). In den Kristallstrukturen liegen C_2^{2-} -Hanteln vor, die einen Abstand von rund 1.20 Å aufweisen und daher als C–C-Dreifachbindungen identifiziert werden können. Zwei Jahre später konnten die schwereren Homologen Rb_2C_2 und Cs_2C_2 auf ähnlichem

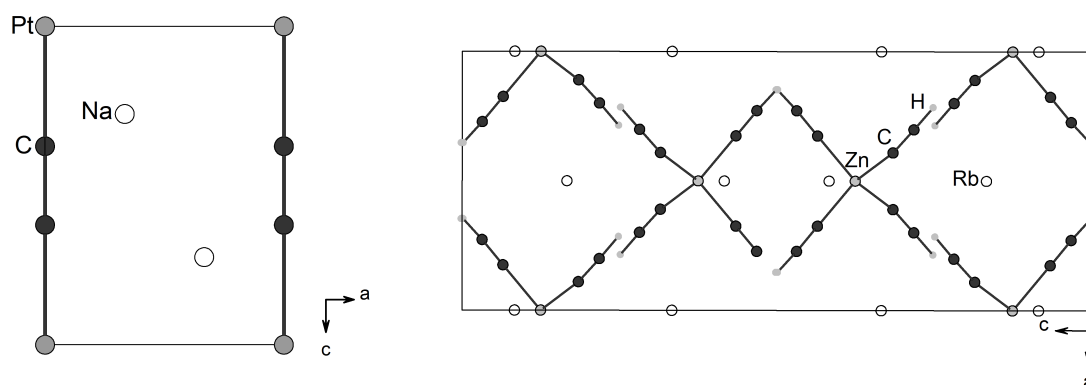


Abb. 5.3 – Die Elementarzellen von Na_2PtC_2 (links, RG: $P\bar{3}m1$) [104] und $\text{Rb}_2\text{Zn}(\text{C}_2\text{H})_4$ (rechts, RG: $I4_1/a$) [28].

Wege dargestellt und aus Pulverdaten charakterisiert werden. [96] Sie existieren bei Raumtemperatur sowohl in einer orthorhombischen als auch einer hexagonalen Modifikation. Über das leichteste Carbid Li_2C_2 berichteten unter anderem schon *Moissan* 1896, *Perret* und *Riethmann* 1943 oder *Juza* und *Wehle* 1965 und 1967. [97–100] Es konnte aus unterschiedlichen Reaktionen, darunter auch durch Einleiten von Acetylen in eine Lithium-Ammoniak-Lösung synthetisiert werden. Dadurch unterscheidet es sich von den anderen Alkalimetallacetylen. Eine zu circa 99% phasenreine Darstellung beschreiben *Juza* und *Wehle*, wobei die Elemente Li und C bei 800 °C zur Reaktion gebracht werden. [99] Li_2C_2 kristallisiert bei Raumtemperatur in der orthorhombischen Raumgruppe $Immm$ und wandelt sich, wie *Pöttgen* und *Ruschewitz* 1999 zeigten, bei circa 500 °C reversibel in eine kubische Modifikation um. [100, 101] Neben den binären Verbindungen konnten *Ruschewitz et al.* eine Vielzahl an ternären und quaternären Acetylen synthetisieren. 2013 gelang die Synthese der gemischt-kationischen Acetylide CsNaC_2 , CsKC_2 und CsRbC_2 durch Mischen der jeweiligen binären Feststoffe und Aufheizen auf 200 °C. [102] Schon zuvor in den Jahren 1997 und 2001 wurden durch Hochtemperaturreaktionen von K_2C_2 oder Na_2C_2 mit entweder Pt oder Pd die ersten Alkalimetall-Übergangsmetall-Carbide K_2PdC_2 , K_2PtC_2 , Na_2PdC_2 und Na_2PtC_2 hergestellt. [103, 104] Ein Jahr später folgten die isostrukturellen Festkörperverbindungen für Rb und Cs. [105] Sie kristallisieren in der trigonalen Raumgruppe $P\bar{3}m1$ und zeigen in ihren Strukturen eindimensionale $[M(\text{C}_2)_{2/2}^{2-}]$ -Stränge, die durch Alkalimetallkationen separiert sind (siehe Abb. 5.3, links). Die C–C-Abstände reichen dabei von 1.20 bis 1.26 Å und entsprechen damit C–C-Dreifachbindungen. 1999 bis 2002 wurden die ternären Acetylide $[\text{AMC}_2]$, wobei A ein Alkalimetall und M eines der einwertigen

Übergangsmetalle Cu, Ag oder Au ist, dargestellt. [106–109] Dies gelang für die Silber- und Gold-Spezies im ersten Schritt durch eine in flüssigem Ammoniak stattfindende Reaktion zwischen AC_2H und AgI oder AuI und im zweiten Schritt über das Erhitzen des erhaltenen $K[M(C_2H)_2]$ im Hochvakuum. Für die Kupfer-Exemplare mussten die Alkalimetallacetylide mit CuI in flüssigem Ammoniak umgesetzt werden. Das gemeinsame Strukturelement dieser vielen Verbindungen stellen, wie auch in den ähnlichen Pt- und Pd-Spezies, eindimensionale $[M(C_2)_{2/2}^{2-}]$ -Ketten dar. Eine Darstellungsmethode für das $KAgC_2$ durch *Schindel* und *Nast* mit hochexplosivem Ag_2C_2 wurde bereits 1963 veröffentlicht. [110] Die Alkalimetalltetraethinylozinkate und -cadmate mit der allgemeinen Summenformel $A_2M(C_2H)_4$, wobei $A = Na - Cs$ und $M = Zn, Cd$, wurden in Reaktionen zwischen AC_2H und Zn- beziehungsweise Cd-Salzen in flüssigem Ammoniak synthetisiert. [28] Diese Darstellungsrouten sowie die für komplexe Acetylide von 3d-Übergangsmetallen wurde bereits um 1960 von *Nast et al.* etabliert. [111–113] Bei den von *Ruschewitz et al.* beschriebenen Synthesen der Zinkate und Cadmate entstanden auch die Ammoniakate der genannten quaternären Verbindungen, nämlich $K_2Zn(C_2H)_4 \cdot 2NH_3$ und $K_2Cd(C_2H)_4 \cdot 2NH_3$. [27] Die Solvat-freien Verbindungen kristallisieren in der tetragonalen Raumgruppe $I4_1/a$ (siehe Abb. 5.3, rechts) und die Ammoniakate in der monoklinen Raumgruppe $I2/a$. Beide Verbindungstypen wurden mittels Röntgenpulverdiffraktometrie charakterisiert und enthalten tetraedrische $[M(C_2H)_4]^{2-}$ -Einheiten mit C–C-Abständen von 1.20 bis 1.29 Å. Die längeren Bindungen findet man

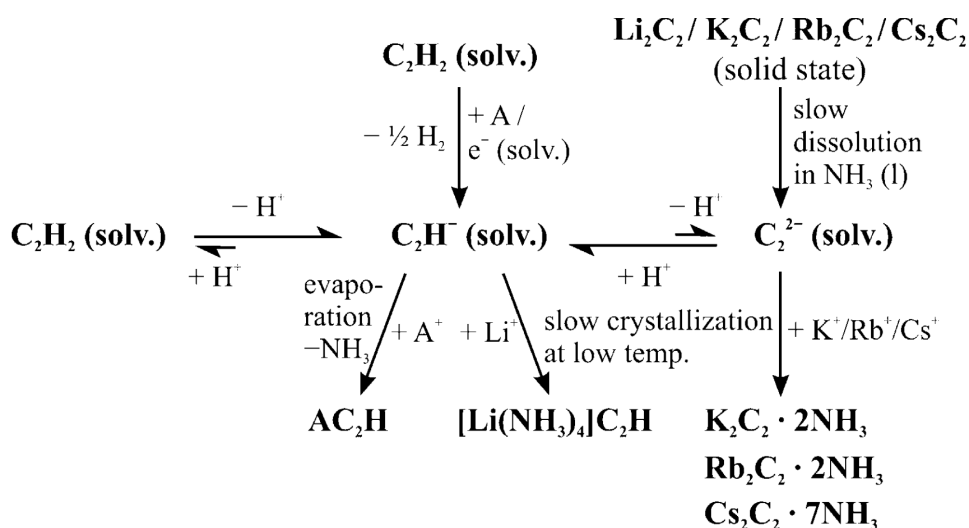


Abb. 5.4 – Veranschaulichung des in Lösung vorliegenden Gleichgewichts zwischen C_2H_2 , C_2H^- und C_2^{2-} und den dadurch erzielten Verbindungen. Die Abbildung wurde der Arbeit [26] entnommen.

in den Solvat-freien Verbindungen, sie werden durch starke Rückbindungen vom Metall in die antibindenden Orbitale der C_2 -Hantel erklärt. Drei neue Verbindungen, die ebenfalls das genannte tetraedrische Motiv für Zn, Cd und In aufweisen, entstanden in einer Kooperation mit dem Arbeitskreis *Ruschewitz* und sollen in Abschnitt 5.5 bis Abschnitt 5.7 diskutiert werden. Einen umfassenden Übersichtsartikel über die ternären Alkalimetall-Übergangsmetall-Acetylide veröffentlichte *Uwe Ruschewitz* im Jahr 2006. [114] Aus früheren, gemeinsamen Untersuchungen der Arbeitskreise *Ruschewitz* und *Korber* konnten Hinweise über das Lösungs- und Kristallisationsverhalten der Hydrogenacetylide und Acetylide gewonnen werden. [26] In den Versuchen wurden zunächst die Dialkalimetallacetylide Li_2C_2 , K_2C_2 , Rb_2C_2 und Cs_2C_2 in Reaktionsgefäßen vorgelegt und anschließend Ammoniak aufkondensiert. Durch das Einreduzieren der Lösungen sowie der Lagerung bei $-40^\circ C$ und $-78^\circ C$ konnten Einkristalle der Verbindungen $[Li(NH_3)_4]C_2H$, $K_2C_2 \cdot 2NH_3$, $Rb_2C_2 \cdot 2NH_3$ und $Cs_2C_2 \cdot 2NH_3$ gewonnen werden. Außerdem gelang durch die Reaktion zwischen Cs_2C_2 und [18]Krone-6 die Synthese des $[Cs([18]Krone-6)(NH_3)_4]C_2H$. [115] Das Ergebnis aus diesen Arbeiten war ein in Lösung vorliegendes Gleichgewicht zwischen den Spezies C_2H_2 , C_2H^- und C_2^{2-} (siehe Abb. 5.4).

5.2 [Rb([18]Krone-6)]₂[As₃C₂H(Ph)]

5.2.1 Darstellung und Einkristallstrukturbestimmung

Die Verbindung wurde aus einer von *T. Grassl* durchgeführten Reaktion mit Rb₃As₇, [18]Krone-6 und C₂HPh in flüssigem Ammoniak isoliert. Die Datenerfassung erfolgte an einem Gemini ultra Einkristallröntgendiffraktometer (Cu-K_α, λ= 1.54184 Å, Atlas-Detektor) von *Oxford Diffraction*. Die Strukturlösung gelang mittels ShelXT in der Raumgruppe *Pca*2₁ und die Verfeinerung mittels ShelXL. Als graphische Oberfläche wurde OLEX² verwendet. Übersehene Symmetrieelemente und Verzwillingungen konnten mit Hilfe der Software PLATON ausgeschlossen werden. Alle H-Atome wurden mittels des AFIX23- (CH₂) oder AFIX43-Befehls (CH) konstruiert und mittels Reitermodell verfeinert. Es wurde eine Matrix zur Berücksichtigung des Inversionszwillingings eingeführt (-1.0, 0.0, 0.0, 0.0, 1.0, 0.0, 0.0, 0.0, -1.0, BASF= 0.52(3)).

Tab. 5.2 – Daten zur Messung und Verfeinerung von [Rb([18]Krone-6)]₂[As₃C₂H(Ph)].

Kristallographische Daten			
Summenformel	C ₂₀ H ₃₀ RbAs ₃ O ₆	molare Masse [g/mol]	675.68
Kristallsystem	orthorhombisch	Raumgruppe	<i>Pca</i> 2 ₁
Elementarzelle	<i>a</i> = 24.0555(5) Å	<i>α</i> = 90°	
	<i>b</i> = 10.8109(2) Å	<i>β</i> = 90°	
	<i>c</i> = 19.9787(3) Å	<i>γ</i> = 90°	
Volumen [Å ³]	5195.69(16)	<i>Z</i> , <i>ρ</i> [g/cm ³]	8, 1.728
<i>μ</i> [mm ⁻¹]	7.130	F(000)	2668.0
Kristallgröße [mm]	0.162×0.098×0.091	Kristallfarbe	gelb
Temperatur [K]	123.0(2)	Messgerät	Gemini ultra
Röntgenquelle, λ [Å]	Cu-K _α , 1.54184	2θ-Bereich [°]	7.4–131.9
<i>hkl</i> -Bereich	−28 ≤ <i>h</i> ≤ 25		
	−12 ≤ <i>k</i> ≤ 12		
	−13 ≤ <i>l</i> ≤ 20		
Refl. alle / abhäng.	33366 / 8055	Absorptionskorrektur	Gauß
Daten / Restr. / Par.	8055/49/598	<i>R</i> _{int}	6.26 %
<i>R</i> ₁ , <i>ωR</i> ₂ [<i>F</i> ² > 2σ(<i>F</i> ²)]	4.01 %, 8.91 %	Compl.	89 %
<i>R</i> ₁ , <i>ωR</i> ₂ (alle Daten)	4.49 %, 9.18 %	GooF	1.077
Δ <i>ρ</i> _{max/min} [e·Å ⁻³]	1.30 / −0.58	Flack	−0.035(19)

5.2.2 Strukturbeschreibung

$[\text{Rb}([\text{18}]\text{Krone-6})]_2[\text{As}_3\text{C}_2\text{H}(\text{Ph})]$ kristallisiert in der nicht-zentrosymmetrischen Raumgruppe $Pca2_1$ und enthält in der asymmetrischen Einheit zwei Formeleinheiten, die je aus einem einfach negativ geladenen 1,2,3-Triarsolid-Monophenyl-Ring und einem Ladungs-neutralisierenden $[\text{Rb}([\text{18}]\text{Krone-6})]^+$ -Komplex bestehen (siehe Abb. 5.5). Bei den anionischen Einheiten zeigen Fehlordnungen auf. Die Rotationsfehlordnung innerhalb der Ringebene von As1, As2, As3, C1 und C2 konnte mittels des *mSplit*-Befehls weitestgehend gelöst werden. Die beiden daraus entstehenden Komponenten mit den Besetzungsfaktoren 92% und 8% liegen so zueinander verdreht, dass As7 der Neben- und C2 der Hauptkomponente auf einer Position lokalisiert werden. Dies wird durch Anwenden des *EXYZ*-Befehls auf beide Atome realisiert. Der Phenylligand (C3-C8)

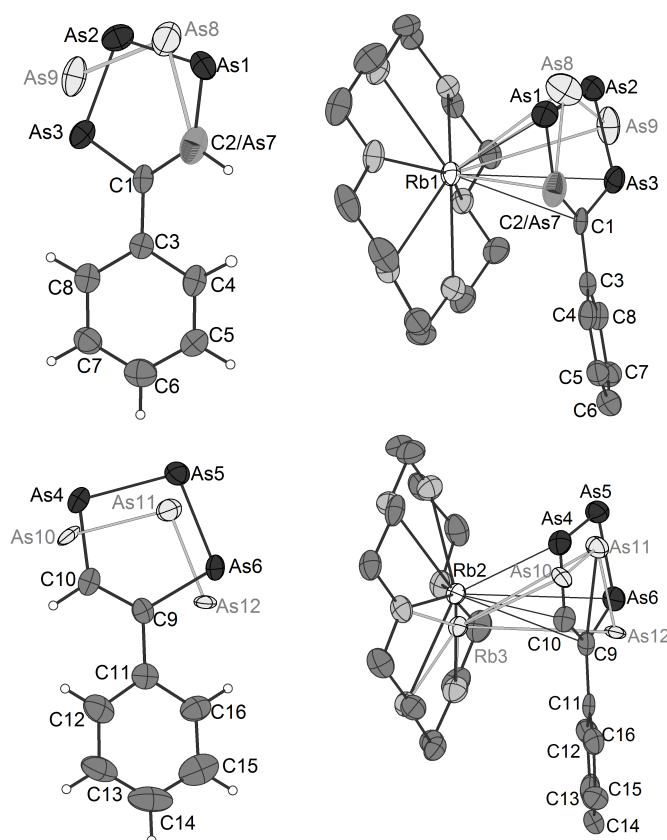


Abb. 5.5 – Die fehlgeordneten anionischen Einheiten $[\text{As}_3\text{C}_2\text{H}(\text{Ph})]^-$ in $[\text{Rb}([\text{18}]\text{Krone-6})]_2[\text{As}_3\text{C}_2\text{H}(\text{Ph})]$ und deren Koordinationen zu den $[\text{Rb}([\text{18}]\text{Krone-6})]^+$ -Kationenkomplexen. Die Komponenten mit kleineren Besetzungsfaktoren sind hellgrau dargestellt. Zur Übersicht wurden teilweise die H-Atome entfernt. Ellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

liegt damit ebenfalls nur zu 92% vor. Das zweite C-Atom des Arsolids sowie die des Phenylrings mit kleinerer Besetzung konnten nicht in der Differenzfourierkarte gefunden werden. Ausgewählte Abstände können in Tabelle 5.3 eingesehen werden. Die Werte für As–As-, As–C- sowie C–C-Bindungen stimmen unter Berücksichtigung der Fehlordnung mit der Literatur überein. [24, 25] Rb1 des Kationenkomplexes ist um 0.8652(1) Å aus der O-Fläche des Chelatmoleküls ausgelenkt und koordiniert η^4 -artig an die Atome As1, As2, C1 und C2 der Hauptkomponente. Die Rb–As-Abstände reichen von 3.6231(1) bis 3.9276(1) Å und die Rb–C-Abstände sind 3.4140(1) (Rb1–C2/As7) und 3.4893(1) Å (Rb1–C1). An die fehlgeordnete Einheit koordiniert Rb1 η^3 -artig über die drei As-Atome As7, As8 und As9. Die Abstände liegen im Bereich von 3.4140(1) bis 3.8883(1) Å. In der zweiten kationischen Einheit wurde das Rb-Kation mittels des *mSplit*-Befehls in zwei Atome mit den Besetzungen 97% (Rb2) und 3% (Rb3) geteilt. Die Auslenkungsparameter mussten zusätzlich mittels des *SIMU*-Befehls angeglichen werden. Rb2 ist um 0.8756(1) Å und Rb3 um 1.2399(1) Å aus dem Chelatmolekül ausgelenkt. Außerdem ist letzteres asymmetrisch im [18]Krone-6-Molekül positioniert, sodass es lediglich von drei O-Atomen in den teilweise sehr kurzen Rb–O-Abständen von 2.3052(1) bis 2.7033(1) Å koordiniert wird. Durch die unterschiedlichen Positionen der Kationen tritt eine entsprechende Fehlordnung in der $As_3C_2H(Ph)$ -Einheit auf, die ebenfalls mit dem *mSplit*-Modul gelöst werden konnte. Die Atome As4, As5, As6, C9 und C10 gehören demnach zur Hauptkomponente mit Rb2 und die Atome As10, As11 sowie As12 zur Nebenkomponeute mit Rb3. Auch hier konnten die C-Atome mit kleinerer Besetzung nicht lokalisiert werden. Die Rb–As-Koordinationen erfolgen analog zur ersten anionischen Einheit. Die Rb–As-Abstände reichen von 3.5702(1) bis 3.8320(1) Å

Tab. 5.3 – Ausgewählte Abstände [Å] in den beiden fehlgeordneten anionischen Einheiten $[As_3C_2H(Ph)]^-$.

Atome	Wert	Atome	Wert
As1–As2	2.3159(1)	As2–As3	2.3082(1)
C2/As7–As8	2.4524(1)	As8–As9	2.4296(1)
As3–C1	1.8812(1)	As1–C2/As7	1.7783(1)
C1–C2/As7	1.4653(1)	C1–C3	1.4824(1)
C3–C4	1.4049(1)	C6–C7	1.3643(1)
As4–As5	2.3061(1)	As5–As6	2.3014(1)
As10–As11	2.3377(1)	As11–As12	2.2521(1)
As4–C10	1.8607(1)	As6–C9	1.9017(1)
C9–C10	1.389(2)	C9–C11	1.4895(1)
C11–C16	1.4061(1)	C12–C13	1.3572(1)

und die Rb–C-Abstände sind 3.3337(1) und 3.4402(1) Å. Alle Abstände in der zweiten anionischen Einheit stimmen weitestgehend mit der Literatur überein. [24,25] Die Pro-

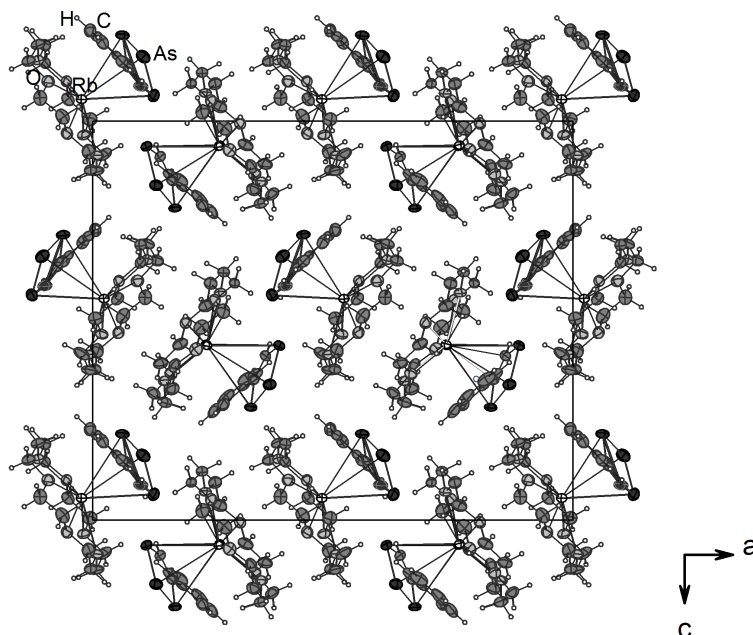


Abb. 5.6 – Die Projektion von $[\text{Rb}([18]\text{Krone-6})]_2[\text{As}_3\text{C}_2\text{H}(\text{Ph})]$ auf die a/c -Ebene. Zur Übersicht wurden die fehlgeordneten Komponenten entfernt. Ellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

jektion der Verbindung auf die a/c -Ebene ist in Abbildung 5.6 gezeigt. Man erkennt die Domänen der asymmetrischen Einheit, die entlang der a -Achse in gleicher und entlang der c -Achse in alternierender Richtung angeordnet sind.

5.3 [K([18]Krone-6)]

[(PhHC=CH)P(HC=CHPh)_{0.5}(C≡CPh)_{0.5}] \cdot 2NH₃

5.3.1 Darstellung und Einkristallstrukturbestimmung

Die Verbindung konnte aus einem Reaktionsansatz von *T. Grassl* mit K₃P₇, [18]Krone-6 und C₂Ph₂ in flüssigem Ammoniak isoliert werden. Die Datenerfassung erfolgte an einem Gemini ultra Einkristallröntgendiffraktometer (Cu-K_α, λ= 1.54184 Å, Atlas-Detektor) von *Oxford Diffraction*. Die Strukturlösung gelang mittels ShelXT in der Raumgruppe *P* $\bar{1}$ und die Verfeinerung mittels ShelXL. Als graphische Oberfläche wurde OLEX² verwendet. Übersehene Symmetrieelemente und Verzwilligungen konnten mit Hilfe der Software PLATON ausgeschlossen werden. Die H-Atome der Chelatmoleküle wurden mittels des AFIX23- (CH₂) konstruiert und mittels Reitermodell verfeinert. Die H-Atome an den Liganden konnten als Maxima in der Differenzfourierkarte lokalisiert und frei verfeinert werden.

Tab. 5.4 – Daten zur Messung und Verfeinerung von [K([18]Krone-6)][(PhHC=CH)P(HC=CHPh)_{0.5}(C≡CPh)_{0.5}] \cdot 2NH₃.

Kristallographische Daten			
Summenformel	C ₂₈ H ₄₃ KPN ₂ O ₆	molare Masse [g/mol]	573.71
Kristallsystem	triklin	Raumgruppe	<i>P</i> $\bar{1}$
Elementarzelle	<i>a</i> = 10.5818(5) Å	α = 99.759(4)°	
	<i>b</i> = 10.9111(5) Å	β = 102.864(5)°	
	<i>c</i> = 14.6618(9) Å	γ = 103.377(4)°	
Volumen [Å ³]	1561.37(15)	<i>Z</i> , ρ [g/cm ³]	2, 1.220
μ [mm ⁻¹]	2.305	F(000)	614.0
Kristallgröße [mm]	0.1530×0.0873×0.0684	Kristallfarbe	rot
Temperatur [K]	123.0(2)	Messgerät	Gemini ultra
Röntgenquelle, $\bar{\lambda}$ [Å]	Cu-K _α , 1.54184	2 θ -Bereich [°]	8.6–122.3
<i>hkl</i> -Bereich	−12 ≤ <i>h</i> ≤ 12		
	−12 ≤ <i>k</i> ≤ 12		
	−16 ≤ <i>l</i> ≤ 16		
Refl. alle / abhäng.	21620 / 4780	Absorptionskorrektur	C.&R.
Daten / Restr. / Par.	4780/36/414	<i>R</i> _{int}	9.06 %
<i>R</i> ₁ , ωR ₂ [<i>F</i> ² > 2 σ (<i>F</i> ²)]	6.81 %, 15.65 %	Compl.	100 %
<i>R</i> ₁ , ωR ₂ (alle Daten)	11.52 %, 18.49 %	GooF	1.036
$\Delta\rho_{max/min}$ [e·Å ⁻³]	0.36 / −0.34		

5.3.2 Strukturbeschreibung

Die Verbindung kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ und enthält in der asymmetrischen Einheit eine Formeleinheit, bei der der Kationenkomplex aber durch zwei symmetrieunabhängige Hälften aufgebaut wird. Die anionische Einheit besteht aus ei-

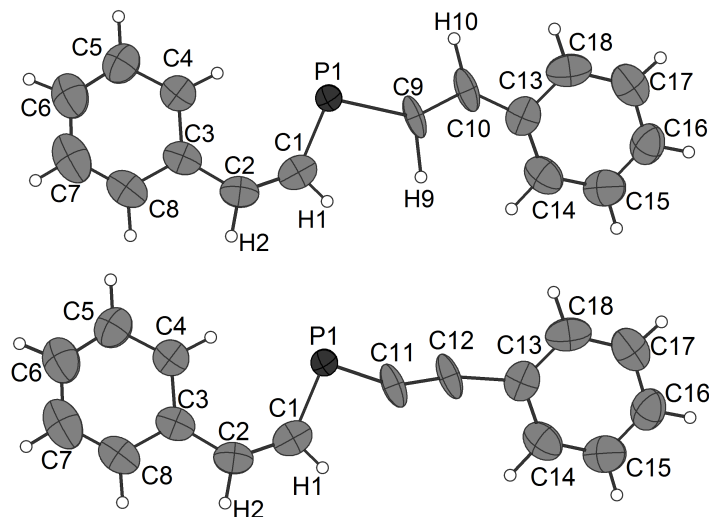


Abb. 5.7 – Die beiden Komponenten der anionischen Einheit $[(\text{PhHC}=\text{CH})\text{P}(\text{HC}=\text{CHPh})_{0.5}(\text{C}\equiv\text{CPh})_{0.5}]^-$. Ellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

nem P-Atom und 16 C-Atomen, die zu insgesamt drei unterschiedlichen Liganden-Typen zusammengefasst werden können. Während der (*Z*)-(HC=CHPh)-Ligand zu

Tab. 5.5 – Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°] in $[(\text{PhHC}=\text{CH})\text{P}(\text{HC}=\text{CHPh})_{0.5}(\text{C}\equiv\text{CPh})_{0.5}]^-$.

Atome	Wert	Atome	Wert
P1–C1	1.7694(1)	P1–C9	1.9157(1)
P1–C11	1.5878(1)	C1–C2	1.3551(1)
C2–C3	1.4420(1)	C3–C4	1.4198(1)
C1–H1	0.9002(1)	C2–H2	0.9877(1)
C9–C10	1.2802(1)	C11–C12	1.2112(1)
C9–H9	1.3133(1)	C10–H10	1.1471(1)
C10–C13	1.3777(1)	C12–C13	1.5582(1)
C1–P1–C9	100.749(5)	C1–P1–C11	95.725(5)
P1–C1–C2	131.995(6)	C1–C2–C3	130.984(7)
C9–C10–C13	127.585(7)	C11–C12–C13	166.819(7)
H1–C1–C2	116.648(9)	H2–C2–C1	119.813(8)
H9–C9–C10	110.966(7)	H10–C10–C9	102.793(7)

100% besetzt ist, teilen sich der (*E*)-(HC=CHPh)- und der (C≡CPh)-Ligand die gleiche Koordinationsstelle am P-Atom (*mSplit*-Befehl). Die (*E*)-Ethylen- und die Acetylen-Einheit sind daher zu je 50%, der Phenylrest zu 100% besetzt (siehe Abb. 5.7). Die Auslenkungsparameter der Atome C9, C10, C11 und C12 wurden mittels des *SIMU*-Befehls angeglichen. Ausgewählte Abstände und Winkel können in Tabelle 5.5 eingesehen werden. Alle C–C-Abstände liegen in typischen Bereichen von C–C-Doppel-, C–C-Dreifach- oder aromatischen C–C-Bindungen (siehe [1], Seiten 1025 und 1301) und die P–C-Abstände stimmen ungefähr mit denen im $[PMes_2]^-$ überein. [116] Das P-Atom trägt, mit nur zwei organischen Resten, eine negative Ladung, welche durch einen $[K([18]\text{Krone-6})]^+$ -Kationenkomplex kompensiert wird. K1 und K2 liegen auf den speziellen Lagen *1d* und *1g* mit jeweils der Lagesymmetrie $[-1]$, also auf einem Inversionszentrum, und sind deshalb nur zu 50% besetzt. Die Chelatmoleküle, in denen die Kationen von je sechs O-Atomen mittig koordiniert sind, werden durch die genannte Symmetrioperation vervollständigt. Gleiches gilt für die dadurch erzeugten vier Ammoniakmoleküle, von denen je zwei an ein Kation koordinieren. [117] Die Abstände

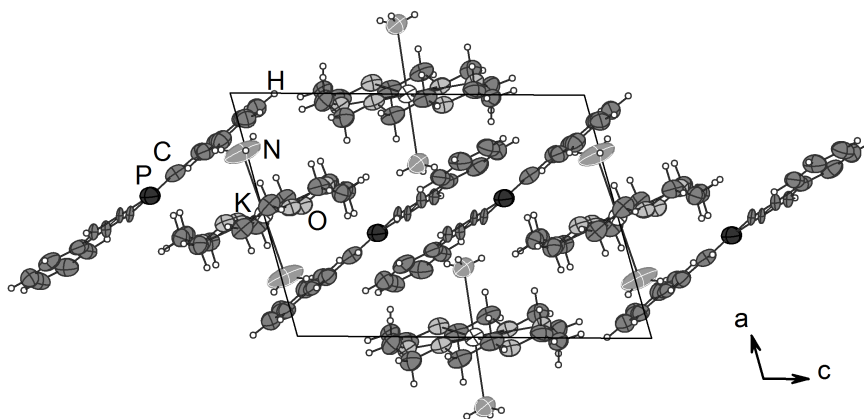
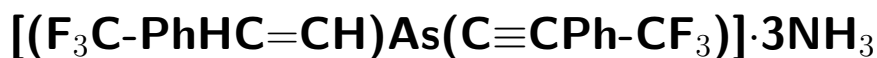


Abb. 5.8 – Die Projektion der Verbindung auf die *a/c*-Ebene. Ellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

sind 2.8410(1) Å für K1–N1 und 2.8714(1) Å für K2–N2. In der Projektion der Verbindung auf die *a/c*-Ebene (siehe Abb. 5.8) erkennt man deutlich den planaren Aufbau der anionischen Einheiten.

5.4 [K([18]Krone-6)]



5.4.1 Darstellung und Einkristallstrukturbestimmung

Die Verbindung wurde aus der Reaktion zwischen K_3As_7 (70 mg, 0.11 mmol), [18]Krone-6 (29 mg, 0.11 mmol) und 2-Trifluoromethylphenylacetylen (18.5 mg, 0.11 mmol) in flüssigem Ammoniak isoliert. Die Datenerfassung erfolgte an einem GV50 Einkristallröntgendiffraktometer (Cu- K_α , $\lambda = 1.54184 \text{ \AA}$, Titan-Detektor) von *Rigaku*. Die Strukturlösung gelang mittels ShelXT in der Raumgruppe $P2_1/n$ und die Verfeinerung mittels ShelXL. Als graphische Oberfläche wurde OLEX² verwendet. Übersehene Symmetrieelemente und Verzwilligungen konnten mit Hilfe der Software PLATON ausgeschlossen werden. Die H-Atome wurden mittels des AFIX23- (CH_2), des AFIX137- (NH_3) oder des AFIX43-Befehls (CH) konstruiert und mittels Reitermodell verfeinert.

Tab. 5.6 – Daten zur Messung und Verfeinerung von [K([18]Krone-6)][(F₃C-PhHC=CH)As(C≡CPh-CF₃)]·3NH₃.

Kristallographische Daten			
Summenformel	C ₃₀ H ₄₀ KAsN ₃ O ₆ F ₆	molare Masse [g/mol]	766.67
Kristallsystem	monoklin	Raumgruppe	$P2_1/n$
Elementarzelle	$a = 7.72120(10) \text{ \AA}$ $b = 20.0642(3) \text{ \AA}$ $c = 23.3571(3) \text{ \AA}$	$\alpha = 90^\circ$ $\beta = 93.1530(10)^\circ$ $\gamma = 90^\circ$	
Volumen [\AA^3]	3613.00(9)	Z, ρ [g/cm ³]	4, 1.409
μ [mm ⁻¹]	2.961	F(000)	1580.0
Kristallgröße [mm]	0.082 × 0.061 × 0.023	Kristallfarbe	rot
Temperatur [K]	123.0(2)	Messgerät	GV50
Röntgenquelle, λ [\AA]	Cu- K_α , 1.54184	2 θ -Bereich [°]	7.6–136.5
hkl -Bereich	$-7 \leq h \leq 9$ $-23 \leq k \leq 22$ $-28 \leq l \leq 25$		
Refl. alle / abhäng.	20993 / 6558	Absorptionskorrektur	Gauß
Daten / Restr. / Par.	6558/0/426	R_{int}	3.47 %
$R_1, \omega R_2$ [$F^2 > 2\sigma(F^2)$]	4.80 %, 12.54 %	Compl.	99 %
$R_1, \omega R_2$ (alle Daten)	5.65 %, 13.10 %	GooF	1.071
$\Delta\rho_{max/min}$ [e· \AA^{-3}]	1.02 / -0.51		

5.4.2 Strukturbeschreibung

[K([18]Krone-6)][(F₃C-PhHC=CH)As(C≡CPh-CF₃)]·3NH₃ kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$ und enthält in der asymmetrischen Einheit eine Formelein-

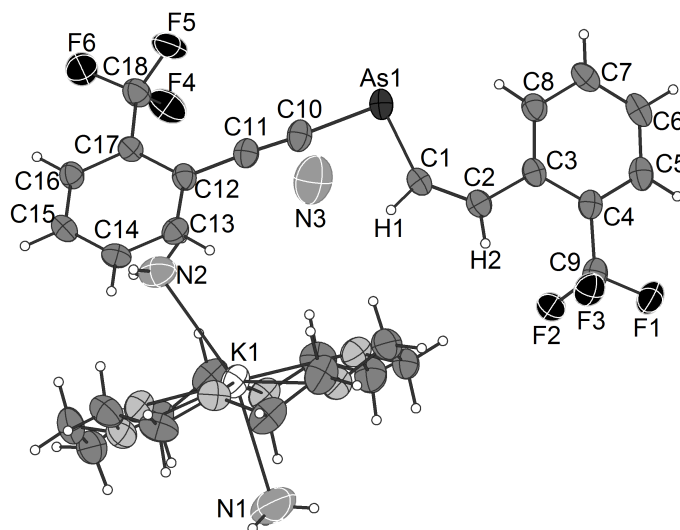


Abb. 5.9 – Die asymmetrische Einheit in der Verbindung [K([18]Krone-6)]–
–[(F₃C-PhHC=CH)As(C≡CPh-CF₃)]·3NH₃. Ellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

heit, und damit ein As-Atom, eine Ethylen- und eine Acetylen-Einheit, zwei Phenylringe, welche jeweils an zweiter Position eine F₃C-Einheit binden, einen [K([18]Krone-6)]⁺-Komplex und drei Ammoniakmoleküle, von denen zwei an das K-Atom koordinieren

Tab. 5.7 – Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°] in [(F₃C-PhHC=CH)As(C≡CPh-CF₃)][–].

Atome	Wert	Atome	Wert
As1–C1	1.9262(1)	As–C10	1.8789(1)
C1–C2	1.3575(1)	C10–C11	1.2036(1)
C2–C3	1.4542(1)	C11–C12	1.4282(1)
C4–C5	1.3787(1)	C12–C13	1.4068(1)
C1–H1	0.9301(1)	C2–H2	0.930(2)
C4–C9	1.5017(1)	C9–F2	1.3453(1)
C17–C18	1.4949(1)	C18–F5	1.3414(1)
C1–As1–C10	93.882(1)	As1–C1–C2	133.238(1)
As1–C10–C11	176.983(1)	C1–C2–C3	127.655(1)
C10–C11–C12	174.299(1)	C3–C4–C9	120.016(1)
C12–C17–C18	120.130(1)	H1–C1–C2	113.382(1)
H2–C2–C1	116.172(1)		

(siehe Abb. 5.9). Die anionische Komponente weist dabei ein negativ geladenes As-Atom auf, welches einen (*Z*)-(HC=CHPh-CF₃)- und einen (C≡CPh-CF₃)-Ligand bindet. Im Gegensatz zu der in Abschnitt 5.3 diskutierten Verbindung, sind in dieser die Liganden zu 100% besetzt. Ausgewählte Abstände und Winkel können in Tabelle 5.7 eingesehen werden. Die As–C-Abstände sind etwas kürzer als die im [AsPh₂][−], was sich durch die sterisch anspruchsvollen Phenylringe erklären lässt. [118] Alle C–C-Abstände liegen hingegen in den Bereichen von C–C-Doppel-, C–C-Dreifach- oder aromatischen C–C-Bindungen (siehe [1], Seiten 1025 und 1301). Die negative Ladung des Anions wird von einem [K([18]Krone-6)]⁺-Kationenkomplex neutralisiert. K1 liegt mittig und von sechs O-Atomen koordiniert im Chelatmolekül und koordiniert zusätzlich zwei Ammoniakmoleküle. Die K–N-Abstände betragen 2.7824(1) Å für K1–N1 und 2.8717(1) Å für K1–N2 und stimmen mit der Literatur überein. [117] Abbildung 5.10 zeigt die Projektion der Verbindung auf die *b/c*-Ebene.

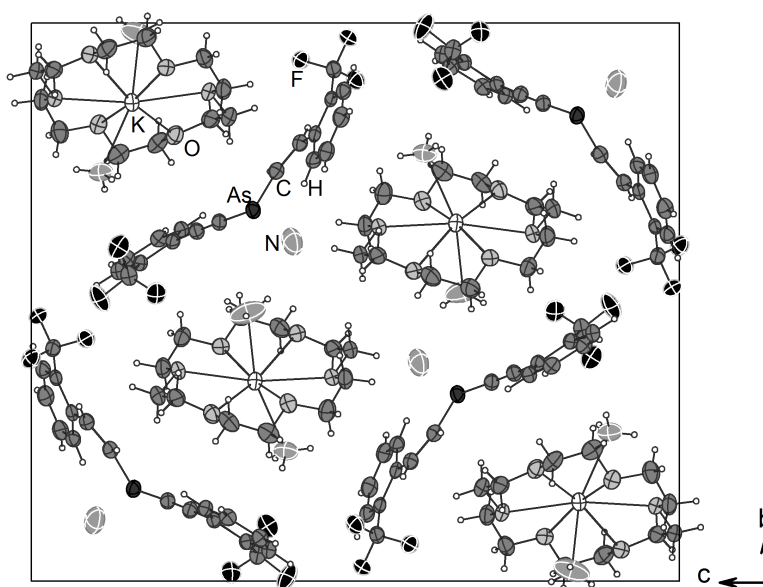


Abb. 5.10 – Die Projektion der Verbindung auf die *b/c*-Ebene. Ellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

5.5 [Cs([18]Krone-6)]₂[Zn(C₂H)₄]·8NH₃

5.5.1 Darstellung und Einkristallstrukturbestimmung

Die Verbindung konnte durch die Reaktion zwischen CsHC₂ (20 mg, 0.12 mmol), ZnPh₂ (7 mg, 0.03 mmol) und [18]Krone-6 (8 mg, 0.03 mmol) in flüssigem Ammoniak dargestellt werden. Die Datenerfassung erfolgte an einem GV50 Einkristallröntgendiffraktometer (Cu-K_α, λ = 1.54184 Å, Titan-Detektor) von *Rigaku*. Die Strukturlösung gelang mittels ShelXT in der Raumgruppe *Pmmn* und die Verfeinerung mittels ShelXL. Als graphische Oberfläche wurde OLEX² verwendet. Übersehene Symmetrieelemente und Verzwilligungen konnten mit Hilfe der Software PLATON ausgeschlossen werden. Die H-Atome wurden mittels des AFIX23- (CH₂) oder des AFIX137-Befehls (NH₃) konstruiert und mittels Reitermodell verfeinert. Die H-Atome der Liganden konnten in der Differenzfourierkarte als Maxima gefunden und frei verfeinert werden.

Tab. 5.8 – Daten zur Messung und Verfeinerung von [Cs([18]Krone-6)]₂[Zn(C₂H)₄]·8NH₃.

Kristallographische Daten			
Summenformel	C ₃₈ H ₃₀ Cs ₂ ZnN ₈ O ₁₂	molare Masse [g/mol]	1101.73
Kristallsystem	orthorhombisch	Raumgruppe	<i>Pmmn</i>
Elementarzelle	<i>a</i> = 16.3883(2) Å	<i>α</i> = 90°	
	<i>b</i> = 14.1113(2) Å	<i>β</i> = 90°	
	<i>c</i> = 10.99230(10) Å	<i>γ</i> = 90°	
Volumen [Å ³]	2542.08(5)	Z, ρ [g/cm ³]	2, 1.439
μ [mm ⁻¹]	12.175	F(000)	1060.0
Kristallgröße [mm]	0.144 × 0.112 × 0.045	Kristallfarbe	farblos
Temperatur [K]	123.0(2)	Messgerät	GV50
Röntgenquelle, λ [Å]	Cu-K _α , 1.54184	2θ-Bereich [°]	8.0–136.5
<i>hkl</i> -Bereich	−19 ≤ <i>h</i> ≤ 13		
	−17 ≤ <i>k</i> ≤ 17		
	−12 ≤ <i>l</i> ≤ 13		
Refl. alle / abhäng.	24745 / 2518	Absorptionskorrektur	Gauß
Daten / Restr. / Par.	2518/114/244	R _{int}	7.95 %
<i>R</i> ₁ , ω <i>R</i> ₂ [<i>F</i> ² > 2σ(<i>F</i> ²)]	7.16 %, 17.64 %	Compl.	100 %
<i>R</i> ₁ , ω <i>R</i> ₂ (alle Daten)	7.22 %, 17.66 %	GooF	1.228
Δρ _{max/min} [e·Å ⁻³]	0.98 / −1.47		

5.5.2 Strukturbeschreibung

$[\text{Cs}([\text{18}]\text{Krone-6})_2[\text{Zn}(\text{C}_2\text{H})_4] \cdot 8\text{NH}_3$ kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe $Pm\bar{m}n$ und enthält in der asymmetrischen Einheit 0.25 Formeleinheiten, also Einviertel Zn-Atom, einen C_2H -Ligand, einen halben $[\text{Cs}([\text{18}]\text{Krone-6})]^+$ -Kationenkomplex und zwei Ammoniakmoleküle. Die anionische Komponente stellt ein Zn-Atom dar, welches vier Acetylidliganden in einer annähernd tetraedrischen Koordination bindet (siehe Abb. 5.11). Das Zentralteilchen liegt auf der speziellen Lage $2b$ mit der Lagesymmetrie

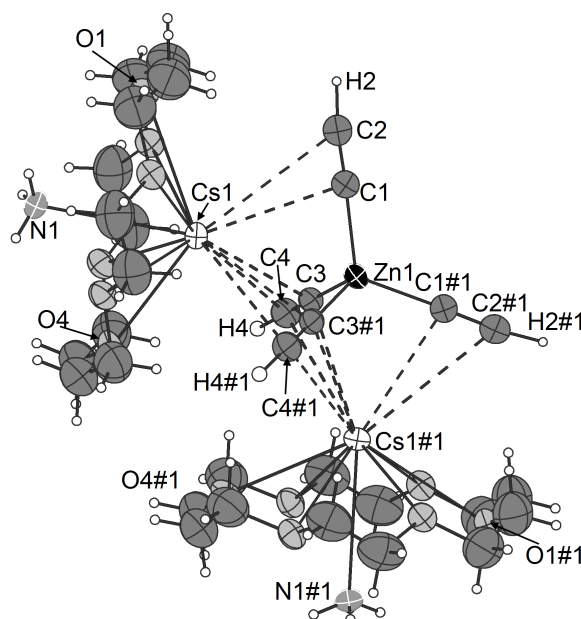


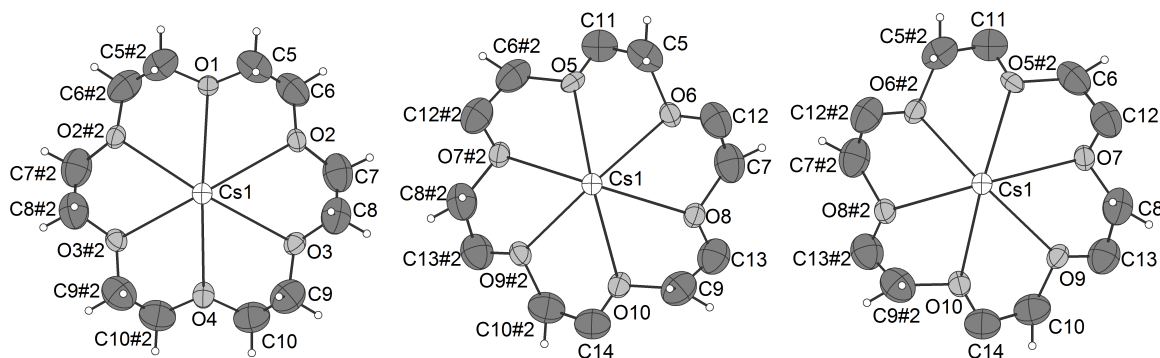
Abb. 5.11 – Die logische Einheit in $[\text{Cs}([\text{18}]\text{Krone-6})_2[\text{Zn}(\text{C}_2\text{H})_4] \cdot 8\text{NH}_3$. Zur Übersicht wurden die fehlgeordneten Komponenten der Kationenkomplexe sowie die Kristallammoniakmoleküle entfernt. Ellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Symmetriecode: #1: 0.5- x , 1.5- y , z .

$[mm2]$, also auf einer zweizähligen Drehachse und zwei Spiegelebenen und hat damit eine Besetzung von $\frac{1}{4}$. Die Atome C1, C2 und H2 eines Liganden befinden sich auf der speziellen Lage $4f$ mit der Lagesymmetrie $[.m.]$ und die Atome des zweiten Liganden C3, C4 und H4 auf der Lage $4e$ mit der Lagesymmetrie $[m..]$. Sie liegen damit auf Spiegelebenen und weisen eine Besetzung von $\frac{1}{2}$ auf. Abstände und Winkel können in Tabelle 5.9 eingesehen werden. Die C–C-Abstände liegen im Mittel bei 1.19 Å und entsprechen damit typischen C–C-Dreifachbindungen (siehe [1], Seite 1025). Die Zn–C-Abstände stimmen mit denen im $\text{K}_2\text{Zn}(\text{C}_2\text{H})_4 \cdot 2\text{NH}_3$ und im $\text{Rb}_2\text{Zn}(\text{C}_2\text{H})_4$ überein [27, 28] und die C–H-Abstände sind aufgrund der Atom-Positionierungen auf spezieller Lage etwas verlängert. Formal werden dem Zn-Atom eine zweifach positive und den vier Liganden

Tab. 5.9 – Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°] in $[Zn(C_2H)_4]^{2-}$.

Atome	Wert	Atome	Wert
Zn1–C1	2.0288(1)	Zn1–C3	2.0712(1)
C1–C2	1.1969(1)	C3–C4	1.1743(1)
C2–H2	1.0762(1)	C4–H4	1.2021(1)
C1–Zn1–C1#1	117.156(1)	C1–Zn1–C3	108.053(1)
Zn1–C1–C2	178.344(1)	Zn1–C3–C4	179.250(1)
C1–C2–H2	172.901(1)	C3–C4–H4	175.889(1)

jeweils eine einfach negative Ladung zugeschrieben. Die daraus resultierende Gesamtladung des Anions von -2 wird durch zwei symmetrieidentische $[Cs([18]Krone-6)]^+$ -Komplexe kompensiert. [17] Das Cs-Atom liegt, wie eine der C_2H -Einheiten, auf der speziellen Lage $4f$ und ist deshalb nur zu $\frac{1}{2}$ besetzt. Das Chelatmolekül wird durch Symmetrioperationen vervollständigt und zeigt eine Rotationsfehlordnung. Durch unterschiedliche Besetzungsfaktoren an den C- und O-Atomen können drei Komponenten ausgemacht werden (siehe Abb. 5.12). Die Atome C11, C14, O1 und O4 werden zu 50% besetzt, liegen aber gleichzeitig auf der speziellen Lage $4f$ und sind deswegen nur zu $\frac{1}{4}$ vorhanden. Die restlichen C-Atome befinden sich auf allgemeiner Lage, erhalten aber aufgrund der Fehlordnung Besetzungsfaktoren von 1 und 0.5 und die O-Atome von 0.5 und 0.25. Das Cs-Kation ist aus der O-Fläche der Hauptkomponente des [18]Krone-6-Moleküls um 1.5474(1) Å ausgelenkt und bindet in Auslenkungsrichtung drei Acetylidliganden einer anionischen Einheit jeweils über eine η^2 -Koordination. [17] Die Cs–C-Abstände reichen von 3.4259(1) bis 3.8705(1) Å. [28] Gleichzeitig wird ein

**Abb. 5.12** – Die drei Komponenten des Kationenkomplexes in $[Cs([18]Krone-6)]_2[Zn(C_2H)_4] \cdot 8NH_3$. Die H-Atome der vollbesetzten C-Atome konnten verfeinert werden und sind abgebildet. Ellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Symmetriecode: #2: x, 1.5-y, z.

Ammoniakmolekül im Cs1–N1-Abstand von 3.5415(1) Å koordiniert, welches ebenfalls auf der speziellen Lage $4f$ sitzt. Die Kristallammoniakmoleküle N3 und N4 liegen auf der Lage $4e$ und N2 auf $4f$. Letzteres wurde mittels des *mSplit*-Befehls zusätzlich in die zweite Komponente N5 geteilt. Damit weist N2 eine Besetzung von 30% und N5 von 20% auf. Die Projektion der Verbindung auf die a/b -Ebene ist in Abbildung 5.13 dargestellt. Man erkennt die aus Kationenkomplexen aufgebauten Freiräume, in denen einerseits die anionischen Einheiten und andererseits Ammoniakmoleküle positioniert sind.

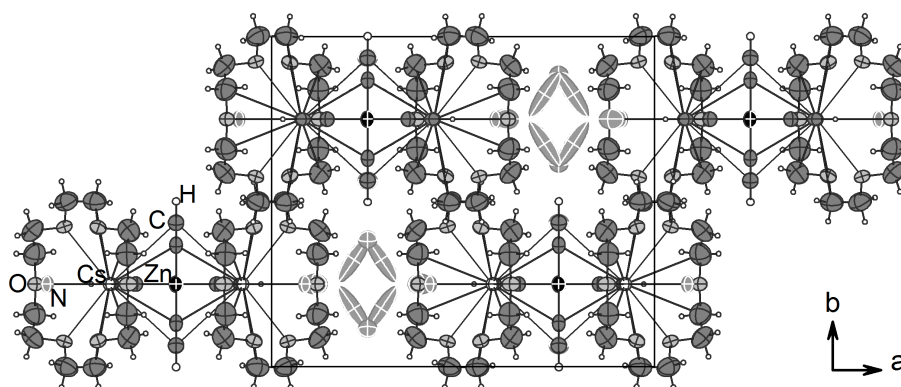


Abb. 5.13 – Die Projektion von $[\text{Cs}([18]\text{Krone-6})_2[\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_4)_4] \cdot 8\text{NH}_3$ auf die a/b -Ebene. Zur Übersicht wurden die fehlgeordneten Komponenten der Kationenkomplexe entfernt. Ellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

5.6 $\text{Rb}_3[\text{Rb}([18]\text{Krone-6})]$

$[\text{Cd}(\text{C}_2\text{H})_4]_2 \cdot 2[18]\text{Krone-6} \cdot 4\text{NH}_3$

5.6.1 Darstellung und Einkristallstrukturbestimmung

Die Verbindung entstand in flüssigem Ammoniak aus zwei verschiedenen Reaktionsansätzen. Der erste enthielt RbHC_2 (20 mg, 0.2 mmol), CdPh_2 (12 mg, 0.05 mmol) sowie $[18]\text{Krone-6}$ (12 mg, 0.05 mmol), und bei dem zweiten handelte es sich um eine Reaktion mit den Edukten Rb (10 mg, 0.12 mmol), CdPh_2 (16 mg, 0.06 mmol), $[18]\text{Krone-6}$ (16 mg, 0.06 mmol) und C_2H_2 . Die Kristallqualität war bei letzterem höher, weshalb ein Exemplar aus diesem Ansatz für eine Messung ausgewählt wurde. Die Datenerfassung erfolgte an einem GV50 Einkristallröntgendiffraktometer (Cu-K_α , $\lambda = 1.54184 \text{ \AA}$, Titan-Detektor) von *Rigaku*. Die Strukturlösung gelang mittels ShelXT in der Raumgruppe $R\bar{3}m$ und die Verfeinerung mittels ShelXL. Als graphische Oberfläche wurde OLEX² verwendet. Übersehene Symmetrieelemente und Verzwilligungen konnten mit Hilfe der Software PLATON ausgeschlossen werden. Die H-Atome wurden mittels des

Tab. 5.10 – Daten zur Messung und Verfeinerung von $\text{Rb}_3[\text{Rb}([18]\text{Krone-6})][\text{Cd}(\text{C}_2\text{H})_4]_2 \cdot 2[18]\text{Krone-6} \cdot 4\text{NH}_3$.

Kristallographische Daten			
Summenformel	$\text{C}_{40}\text{H}_{59}\text{Rb}_4\text{Cd}_2\text{N}_4\text{O}_{12}$	molare Masse [g/mol]	1354.59
Kristallsystem	trigonal	Raumgruppe	$R\bar{3}m$
Elementarzelle	$a = 12.0744(2) \text{ \AA}$	$\alpha = 90^\circ$	
	$b = 12.0744(2) \text{ \AA}$	$\beta = 90^\circ$	
	$c = 63.2518(9) \text{ \AA}$	$\gamma = 120^\circ$	
		$Z, \rho [\text{g}/\text{cm}^3]$	6, 1.690
Volumen [\AA^3]	7986.1(3)	F(000)	4002.0
$\mu [\text{mm}^{-1}]$	11.283	Kristallfarbe	farblos
Kristallgröße [mm]	$0.327 \times 0.218 \times 0.109$	Messgerät	GV50
Temperatur [K]	123.0(2)	2θ -Bereich [$^\circ$]	8.4–136.5
Röntgenquelle, $\bar{\lambda} [\text{\AA}]$	Cu-K_α , 1.54184		
hkl -Bereich	$-14 \leq h \leq 13$		
	$-14 \leq k \leq 14$		
	$-75 \leq l \leq 75$		
		Absorptionskorrektur	Gauß
Refl. alle / abhäng.	78741 / 1890	R_{int}	8.64 %
Daten / Restr. / Par.	1890/2/130	Compl.	100 %
$R_1, \omega R_2 [F^2 > 2\sigma(F^2)]$	5.29 %, 14.45 %	GooF	1.111
$R_1, \omega R_2$ (alle Daten)	5.29 %, 14.45 %		
$\Delta\rho_{\text{max/min}} [\text{e} \cdot \text{\AA}^{-3}]$	7.55 / -1.49		

AFIX23- (CH_2) oder des AFIX137-Befehls (NH_3) konstruiert und mittels Reitermodell

verfeinert. Die H-Atome der Liganden konnten entweder in der Differenzfourierkarte als Maxima lokalisiert und frei verfeinert oder mittels des AFIX163-Befehls konstruiert und reitend verfeinert werden.

5.6.2 Strukturbeschreibung

Die Verbindung kristallisiert in der trigonalen Raumgruppe $R\bar{3}m$ und weist in der asymmetrischen Einheit $\frac{1}{6}$ Formeleinheiten auf. Zwei Cd-Atome (Cd1, Cd2), zwei C_2H -Einheiten (C3, C4, H4, C7, C8, H8), ein Rb-Atom (Rb2) sowie vier Ammoniakmoleküle (N1, N2, N3, N4) liegen auf der speziellen Lage $6c$ mit der Lagesymmetrie $[3m]$, also einer dreizähligen rotoinversen Achse, drei Spiegelebenen und drei Gleitspiegelebenen und weisen deshalb Besetzungsfaktoren von $\frac{1}{6}$ auf. Weitere zwei C_2H -Liganden (C1, C2, H2, C5, C6, H6), ein Rb-Atom (Rb1) und drei O-Atome (O1, O2, O3) befinden sich auf der speziellen Lage $18h$ mit der Lagesymmetrie $[.m]$, also auf einer Spiegelebene sowie einer Gleitspiegelebene und sind zu $\frac{1}{2}$ besetzt. Ein anderes O-Atom (O4) ist ebenfalls zu $\frac{1}{2}$ besetzt, liegt allerdings auf der speziellen Lage $18f$ mit der Lagesymmetrie $[.2]$, also auf einer zweizähligen Drehachse. Die beiden anionischen Einheiten

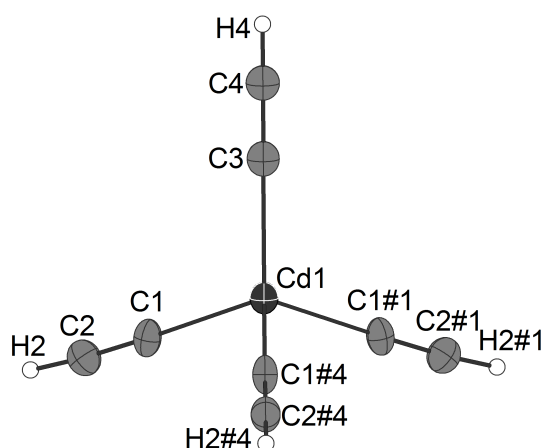


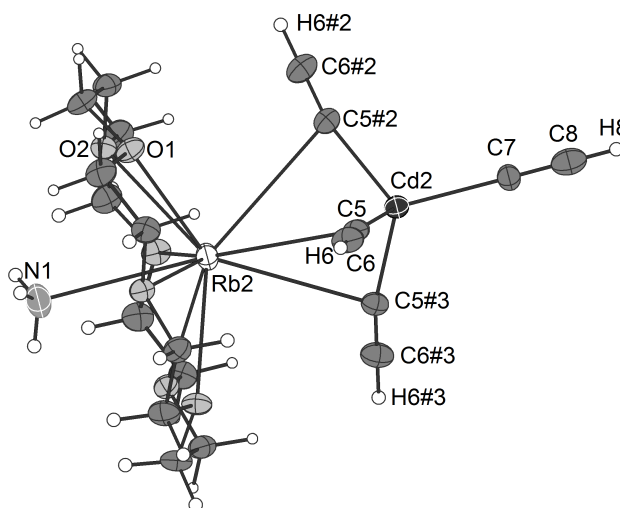
Abb. 5.14 – Eine der beiden anionischen Einheiten $[Cd(C_2H)_4]^{2-}$ in $Rb_3[Rb([18]Krone-6)][Cd(C_2H)_4]_2 \cdot 2[18]Krone-6 \cdot 4NH_3$. Ellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Symmetriecodes: #1: $-y, x-y, z$; #4: $-x+y, -x, z$.

ten umfassen je ein Cd-Atom, das vier Acetylidliganden in einer annähernd tetraedrischen Koordination bindet (siehe Abb. 5.14). Abstände und Winkel sind in Tabelle 5.11 aufgelistet. Die Cd–C-Abstände betragen durchschnittlich 2.23 Å und stimmen mit denen im $K_2Cd(C_2H)_4 \cdot 2NH_3$ und im $Rb_2Cd(C_2H)_4$ überein. [27, 28] Die C–C-

Tab. 5.11 – Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°] in den anionischen Einheiten $[Cd(C_2H)_4]^{2-}$.

Atome	Wert	Atome	Wert
Cd1–C1	2.2558(1)	Cd1–C3	2.2081(1)
Cd2–C5	2.2568(1)	Cd2–C7	2.1993(1)
C1–C2	1.2159(1)	C3–C4	1.2018(1)
C5–C6	1.1976(1)	C7–C8	1.1758(1)
C2–H2	1.0021(1)	C4–H4	0.9304(1)
C6–H6	0.9973(1)	C8–H8	0.9304(1)
C1–Cd1–C1#1	107.555(1)	C1–Cd1–C3	111.326(1)
C5–Cd2–C5#2	106.343(1)	C5–Cd2–C7	112.441(1)
Cd1–C1–C2	178.628(1)	Cd1–C3–C4	180.0
C1–C2–H2	176.322(1)	C3–C4–H4	180.0
Cd2–C5–C6	167.412(1)	Cd2–C7–C8	180.0
C5–C6–H6	179.771(1)	C7–C8–H8	180.0

Abstände liegen im Bereich von C–C-Dreifachbindungen (siehe [1], Seite 1025). Rb2 ist um 1.1401(1) Å aus der O-Fläche des Chelatmoleküls mit Rb–O-Abständen von 3.0345(1) bis 3.0508(1) Å ausgelenkt und koordiniert zusätzlich an die C-Atome C5, C5#2 und C5#3 einer anionischen Einheit (siehe Abb. 5.15). Die Rb–C-Abstände reichen von 3.5328(1) bis 3.5329(1) Å. Außerdem koordiniert es mit einem Abstand von 3.3106(1) Å ein Ammoniakmolekül (N1). [119] Die Koordinationssphäre des Rb1-

**Abb. 5.15** – Die Koordinationssphäre des Rb2-Kations und die zweite anionische Einheit in $Rb_3[Rb([18]Krone-6)][Cd(C_2H)_4]_2 \cdot 2[18]Krone-6 \cdot 4NH_3$. Ellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Symmetriecodes: #2: $-x+y, 1-x, z$; #3: $1-y, 1+x-y, z$.

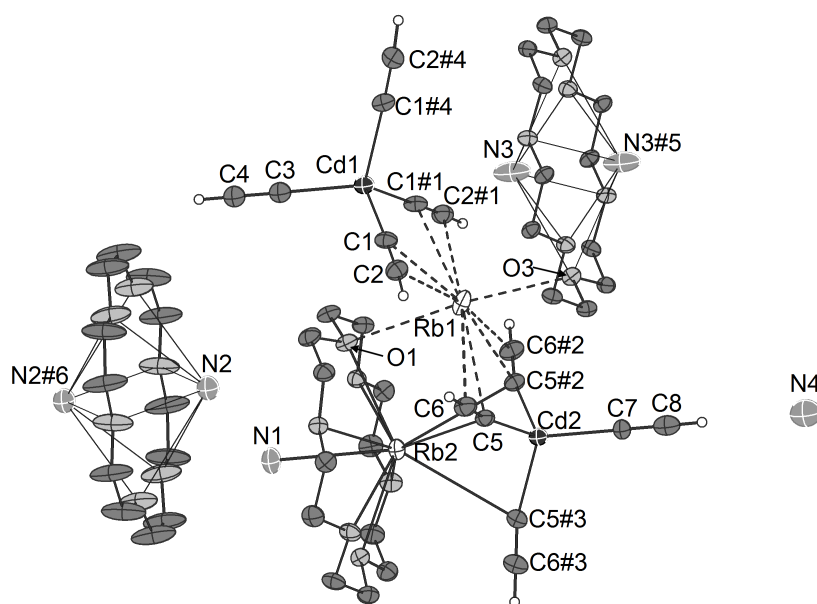


Abb. 5.16 – Ein Ausschnitt aus $\text{Rb}_3[\text{Rb}([18]\text{Krone-6})][\text{Cd}(\text{C}_2\text{H})_4]_2 \cdot 2[18]\text{Krone-6} \cdot 4\text{NH}_3$ zur Veranschaulichung der Koordinationssphäre des Rb1-Kations und der Ammoniakmoleküle N1, N2 und N3. Zur Übersicht wurden teilweise die H-Atome entfernt. Ellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Symmetriecodes: #1: $-y, x-y, z$; #2: $-x+y, 1-x, z$; #3: $1-y, 1+x-y, z$; #4: $-x+y, -x, z$; #5: $x-y, -y, 1-z$; #6: $0.3+x-y, 0.6-y, 0.6-z$.

Kations wird hingegen durch Kontakte zu acht C-Atomen von vier Acetylidliganden und zwei O-Atomen abgesättigt (siehe Abb. 5.16, gestrichelte Linien). Je zwei dieser Liganden sind Bestandteil einer anionischen Einheit. Die beiden O-Atome gehören zwei unterschiedlichen [18]Krone-6-Molekülen an, von denen eines das Rb2-Kation und eines die zwei N3-Atome zweier Kristallammoniakmoleküle koordiniert. Die Rb–C-Abstände reichen von 3.1561(1) bis 3.5155(1) Å und die Rb–O-Abstände von 2.9771(1) bis 3.242(2) Å. Das N3-Ammoniakmolekül ist aus der O-Fläche um 1.4402(1) Å mit den O–N-Abständen von 3.0838(1) Å bis 3.3478(1) Å ausgelenkt. In der Struktur der Verbindung findet man neben den beiden genannten ein weiteres Chelatmolekül. Dieses koordiniert das N2-Ammoniakmolekül mit den O–N-Abständen von 3.4109(1) Å bis 3.4112(1) Å und einer Auslenkung aus der O-Fläche von 1.8872 Å. In Abbildung 5.17 ist die Projektion der Verbindung auf die a/b -Ebene mit unterschiedlich vielen Atomsorten dargestellt. Die obere Abbildung enthält lediglich die Atome Rb1, Cd1, Cd2 und C1 bis C8 und soll zeigen, dass die Verknüpfung der anionischen Einheiten über die Rb1-Atome bereits eine trigonale Struktur erkennen lässt. In der unteren Abbildung sind zusätzlich die Atome der Chelatmoleküle sowie die Rb2-Kationen abgebildet.

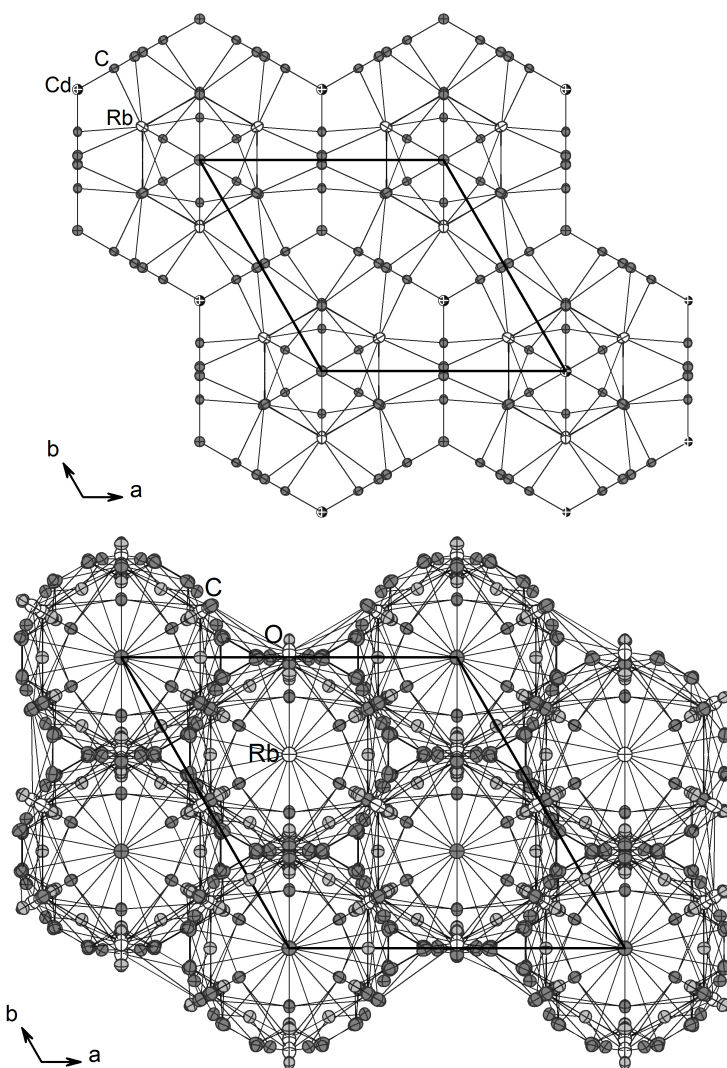


Abb. 5.17 – Die Projektion von $Rb_3[Rb([18]Krone-6)][Cd(C_2H)_4]_2 \cdot 2[18]Krone-6 \cdot 4NH_3$ auf die a/b -Ebene. Oben: mit den Atomsorten Rb1, Cd1, Cd2 und C1 bis C8. Unten: zusätzlich mit Rb2 und den Atomen der Chelatmoleküle. Ellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

5.7 [Cs([2.2.2]crypt)][InPh₃(C₂H)]

5.7.1 Darstellung und Einkristallstrukturbestimmung

Die Verbindung wurde aus der Reaktion zwischen Cs₂C₂ (25 mg, 0.09 mmol), InPh₃ (30 mg, 0.09 mmol), [18]Krone-6 (23 mg, 0.09 mmol) und [2.2.2]crypt (32.5 mg, 0.09 mmol) in flüssigem Ammoniak isoliert. Dieser Ansatz wurde zusammen mit *M. Werker* des Arbeitskreis *Ruschewitz* angefertigt. Das Acetylid Cs₂C₂ stellte sie vorab in einer Hochtemperatursynthese dar. Die Datenerfassung erfolgte an einem GV50 Einkristallröntgendiffraktometer (Cu-K_α, λ = 1.54184 Å, Titan-Detektor) von *Rigaku*. Die Strukturlösung gelang mittels ShelXT in der Raumgruppe *P*2₁/*n* und die Verfeinerung mittels ShelXL. Als graphische Oberfläche wurde OLEX² verwendet. Übersehene Symmetrieelemente und Verzwilligungen konnten mit Hilfe der Software PLATON ausgeschlossen werden. Die H-Atome wurden mittels des AFIX23- (CH₂) oder AFIX43-Befehls (CH) konstruiert und mittels Reitermodell verfeinert. Das H-Atom am Acetylid-Ligand konnte hingegen mittels des AFIX163-Befehls konstruiert und reitend verfeinert werden.

Tab. 5.12 – Daten zur Messung und Verfeinerung von [Cs([2.2.2]crypt)][InPh₃(C₂H)].

Kristallographische Daten			
Summenformel	C ₃₈ H ₅₂ CsInN ₂ O ₆	molare Masse [g/mol]	880.54
Kristallsystem	monoklin	Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>
Elementarzelle	<i>a</i> = 14.32370(10) Å <i>b</i> = 16.16610(10) Å <i>c</i> = 17.03180(10) Å	α = 90° β = 102.0360(10)° γ = 90°	
Volumen [Å ³]	3857.16(4)	Z, ρ [g/cm ³]	4, 1.516
μ [mm ⁻¹]	12.509	F(000)	1784.0
Kristallgröße [mm]	0.234 × 0.172 × 0.060	Kristallfarbe	rosa
Temperatur [K]	123.0(2)	Messgerät	GV50
Röntgenquelle, λ [Å]	Cu-K _α , 1.54184	2θ-Bereich [°]	7.4–136.5
<i>hkl</i> -Bereich	−17 ≤ <i>h</i> ≤ 17 −19 ≤ <i>k</i> ≤ 18 −20 ≤ <i>l</i> ≤ 20		
Refl. alle / abhäng.	114728 / 7074	Absorptionskorrektur	Gauß
Daten / Restr. / Par.	7074/0/433	R _{int}	8.01 %
<i>R</i> ₁ , ω <i>R</i> ₂ [<i>F</i> ² > 2σ(<i>F</i> ²)]	4.38 %, 10.95 %	Compl.	100 %
<i>R</i> ₁ , ω <i>R</i> ₂ (alle Daten)	4.40 %, 10.96 %	GooF	1.216
Δρ _{max/min} [e·Å ⁻³]	1.53 / −1.15		

5.7.2 Strukturbeschreibung

$[\text{Cs}([2.2.2]\text{crypt})][\text{InPh}_3(\text{C}_2\text{H})]$ kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$ und umfasst in der asymmetrischen Einheit eine Formeleinheit (siehe Abb. 5.18). Die an-

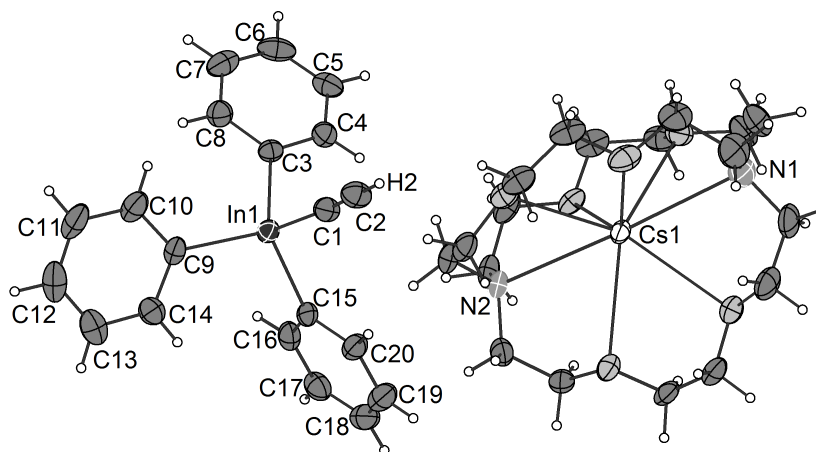


Abb. 5.18 – Die asymmetrische und logische Einheit in $[\text{Cs}([2.2.2]\text{crypt})][\text{InPh}_3(\text{C}_2\text{H})]$. Ellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

ionische Komponente stellt ein In-Atom dar, das drei Phenyl- und einen Hydrogenacetylidligand in einer annähernd tetraedrischen Umgebung koordiniert. Abstände und Winkel können in Tabelle 5.13 eingesehen werden. Die In–C-Abstände zu den Phenylliganden liegen im Mittel bei 2.21 Å und stimmen mit denen im $\text{Na}[\text{InPh}_4]$ überein. [120] Der aufgrund eines geringeren räumlichen Anspruchs des C_2H -Liganden kürzere In1–C1-Abstand liegt im Bereich der Abstände im $[\text{Li}(\text{THF})_4][\text{In}(\text{C}_2\text{Ph})_4]$ [121], und die C–C-Abstände stimmen mit denen für C–C-Dreifachbindungen überein (siehe [1], Seite 1025). Durch die Koordination des negativ geladenen C_2H -Liganden weist die an-

Tab. 5.13 – Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°] in $[\text{InPh}_3(\text{C}_2\text{H})]^-$.

Atome	Wert	Atome	Wert
In1–C1	2.1789(1)	In1–C3	2.2142(1)
In1–C9	2.1915(1)	In1–C15	2.2105(1)
C1–C2	1.1911(1)	C4–C5	1.3853(1)
C10–C11	1.3937(1)	C17–C18	1.3821(1)
C2–H2	0.9301(1)	C1–In1–C3	106.837(1)
C1–In1–C9	109.38(2)	C1–In1–C15	106.643(1)
C3–In1–C9	111.994(1)	C3–In1–C15	112.255(1)
C9–In1–C15	109.525(1)	In1–C1–C2	176.092(1)
C1–C2–H2	179.994(1)		

ionische Einheit eine Gesamtladung von -1 auf, welche durch einen $[\text{Cs}([2.2.2]\text{crypt})]^+$ -Kationenkomplex kompensiert wird. Das Cs-Atom wird dabei mittig von zwei N- und sechs O-Atomen koordiniert. Die Cs–N-Abstände betragen $3.0604(1)$ und $3.0649(1)$ Å und die Cs–O-Abstände reichen von $2.9079(1)$ bis $3.0263(1)$ Å. [122]

5.8 Zusammenfassung

Die Umsetzungen von Zintlionen in flüssigem Ammoniak mit Phenylacetylderivaten brachten Verbindungen mit bekannten aber auch neuartigen Motiven hervor. Das 1,2,3-Triarsolid $[\text{Rb}([18]\text{Krone-6})]_2[\text{As}_3\text{C}_2\text{H}(\text{Ph})]$ (siehe Abschnitt 5.2) wurde in der Reaktion zwischen Rb_3As_7 , $[18]\text{Krone-6}$ und Monophenylacetylen synthetisiert. Es stellt das Lösungsmittel-freie Rb-Analogon zu *Goicoecheas* publizierter Verbindung dar. [24] $[\text{K}([18]\text{Krone-6})][(\text{PhHC}=\text{CH})\text{P}(\text{HC}=\text{CHPh})_{0.5}(\text{C}\equiv\text{CPh})_{0.5}]\cdot 2\text{NH}_3$ (siehe Abschnitt 5.3) und $[\text{K}([18]\text{Krone-6})][(\text{F}_3\text{C-PhHC}=\text{CH})\text{As}(\text{C}\equiv\text{CPh-CF}_3)]\cdot 3\text{NH}_3$ (siehe Abschnitt 5.4) entstanden durch die Beteiligung der Derivate Diphenylacetylen oder 2-Trifluoromethylphenylacetylen in flüssigem Ammoniak. Sie enthalten Phenylethylen- sowie Phenylacetylen-Einheiten beziehungsweise die F_3C -Pendants, an die ein Pentelatom P oder As koordiniert. Die durch Auflösen der Zintlphasen in Lösung vorliegenden Käfigstrukturen P_7^{3-} oder As_7^{3-} wurden während der Reaktion zerstört. In der erstgenannten Spezies liegt der Acetylenligand nur zu 50% vor, sodass in der anderen halben Komponente ein P-Atom an ein (*Z*)- und ein (*E*)-($\text{HC}=\text{CHPh}$)-Isomer koordiniert. Im Unterschied zu den Additionsprodukten von *Sevov* und *Korber* wurden die $\text{C}\equiv\text{C}$ -Bindungen der eingesetzten Acetylderivate im Reaktionsverlauf nur teilweise protoniert. [17, 25, 82, 83]

Durch Umsetzungen der Hydrogenacetylide CsC_2H oder RbC_2H mit ZnPh_2 oder CdPh_2 gelang es das Tetraethinylozinkat (siehe Abschnitt 5.5) und das Tetraethinylocadmat (siehe Abschnitt 5.6) darzustellen und mithilfe der Einkristallröntgenstrukturanalyse zu charakterisieren. Außerdem konnte aus der Reaktion zwischen dem Dialkalimetallacetylid Cs_2C_2 und InPh_3 das in Abschnitt 5.7 beschriebene $[\text{Cs}([2.2.2]\text{crypt})][\text{InPh}_3(\text{C}_2\text{H})]$ synthetisiert werden. Erstere zeigen das bekannte Motiv der $[\text{M}(\text{C}_2\text{H})_4]^{2-}$ -Tetraeder, deren Ladung in diesem Fall durch $[18]\text{Krone-6}$ -chelatisierte Alkalimetallkationen kompensiert wird. [27] In der In-Verbindung ist das Hauptgruppenmetallatom zwar ebenfalls tetraedrisch umgeben, es weist allerdings neben dem Acetylidligand noch seine drei ursprünglich gebundenen Phenylliganden auf. Man könnte sie deshalb womöglich als Zwischenprodukt auf dem Weg zu den vollständig substituierten Tetraethinylometallaten betrachten. Die Darstellungsmethode unterscheidet sich zu der von *Ruschewitz* durch die Verwendung von Metallorganylen anstelle der entsprechenden Metallsalze. Wie bereits durch gemeinsame Untersuchungen der Arbeitskreise *Ruschewitz* und *Korber* angezeigt werden konnte, liegt in flüssigem Ammoniak ein Gleichgewicht zwischen den Spezies C_2H_2 , C_2H^- und C_2^{2-} vor. Die Darstellung des $[\text{InPh}_3(\text{C}_2\text{H})]^-$ -Anions aus einem Dialkalimetallacetylid kann diese Aussage nun erneut bekräftigen.

6 Das Pentagermanid mit [18]Krone-6

6.1 Einführung

Ein schon lange bekannter Zintl-Käfig ist der E_5^{2-} , welcher für die Elemente Silizium, Germanium, Zinn und Blei nachgewiesen wurde. Er kann nach den Wade-Mingos-Regeln mit 12 Gerüstelektronen als $2n+2$ -*closo*-Cluster mit einer trigonal bipyramidalen Struktur und der Punktgruppe D_{3h} beschrieben werden (siehe Abb. 6.1, [1], Seiten 1071 und 1233-1235). Die gleiche Struktur zeigen auch die Käfige Tl_5^{7-} [123, 124] und Bi_5^{3+} . [125–127] Bereits 1975 und 1977 gelang es *Edwards* und *Corbett* diese Käfige aus Reaktionen zwischen Natrium-Blei- beziehungsweise Natrium-Zinn Legierungen und [2.2.2]crypt in Ethylendiamin zu synthetisieren. [128, 129] Die entstandenen Verbindungen kristallisieren isostrukturell als $[Na([2.2.2]crypt)]_2E_5$ ($E = Sn, Pb$) in der trigonalen Raumgruppe $P\bar{3}c1$. 1999 konnten *von Schnering et al.* die Verbindung $[K([2.2.2]crypt)]_2Sn_5$ charakterisieren. [130] Das nächst leichtere Homologe wurde 1997 von *Campbell* und *Schrobilgen* aus einer Kalium-Germanium Legierung in

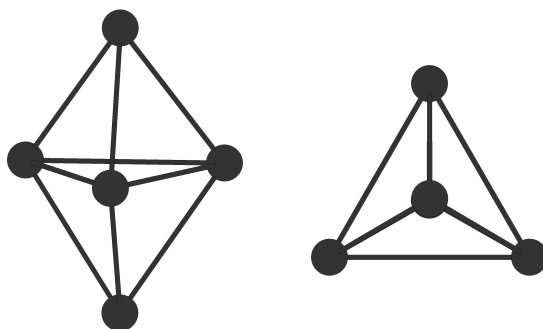


Abb. 6.1 – Die trigonal bipyramidale Struktur des E_5^{2-} ($E = Si-Pb$) mit der Punktgruppe D_{3h} aus verschiedenen Perspektiven.

Ethylendiamin und THF als $[K([2.2.2]crypt)]_2Ge_5 \cdot THF$ dargestellt. [131] Zuletzt konnte 2004 die Silizium-Spezies $[Rb([2.2.2]crypt)]_2Si_5 \cdot 4NH_3$ von *Goicoechea* und *Sevov* aus flüssigem Ammoniak gewonnen werden. [132] Dabei wurde die $Rb_{12}Si_{17}$ -Phase mit

[2.2.2]crypt und $\text{Pt}(\text{PPh})_3$ umgesetzt. 2006 und 2010 gelang es dem Arbeitskreis *Korber* $[\text{K}([2.2.2]\text{crypt})]_2\text{Ge}_5 \cdot 4\text{NH}_3$, $[\text{Rb}([2.2.2]\text{crypt})]_2\text{Ge}_5 \cdot 4\text{NH}_3$ und $[\text{K}([2.2.2]\text{crypt})]_2\text{Si}_5 \cdot 4\text{NH}_3$ in flüssigem Ammoniak zu synthetisieren. [133,134] Auffallend bei den leichteren Tetrel-Spezies ist, dass die Einlagerung von Lösungsmittelmolekülen in die Verbindungen zu einer Symmetrieabstufung führt. Sie kristallisieren in den triklinen Raumgruppen $P1$ und $P\bar{1}$. Eine genauere Analyse dieses Sachverhalts veröffentlichten *Korber et al.* 2010 (siehe Abb. 6.2). [134] Bis zum heutigen Zeitpunkt sind ausschließlich E_5^{2-} -Exemplare bekannt, bei denen die zweifach negative Ladung des Käfigs durch zwei [2.2.2]crypt-komplexierte Alkalimetalle ausgeglichen wird. Aus Reaktionsansätzen mit Germanium-Festkörpern, die Zintlionen enthalten, [18]Krone-6 und Diphenylacetylen konnten nun zwei Ge_5^{2-} -Käfige mit Alkalimetall-[18]Krone-6-Komplexen als Gegenionen in unterschiedlichen Raumgruppen charakterisiert werden. Diese werden in Abschnitt 6.2 und Abschnitt 6.3 vorgestellt und diskutiert.

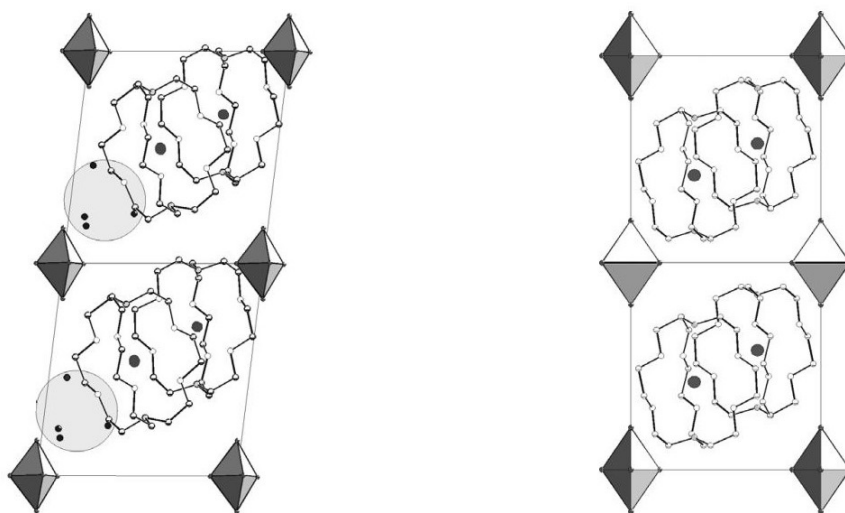


Abb. 6.2 – Struktureller Zusammenhang der leichten (Si, Ge, links) und schweren (Sn, Pb, rechts) $[\text{A}([2.2.2]\text{crypt})]_2\text{E}_5$ Verbindungen. Die Abbildung wurde der Arbeit [134] entnommen.

6.2 [Cs([18]Krone-6)]₂Ge₅·2NH₃

6.2.1 Darstellung und Einkristallstrukturbestimmung

Orangefarbene Kristalle von [Cs([18]Krone-6)]₂Ge₅·2NH₃ konnten aus einem Reaktionsansatz mit Cs₄Ge₄ (100 mg, 0.12 mmol), [18]Krone-6 (32 mg, 0.12 mmol) und Diphenylacetylen (22 mg, 0.12 mmol) isoliert werden. Ob und wie der Einsatz von Diphenylacetylen bei der Entstehung der genannten Verbindung entscheidend ist, konnte bisher nicht geklärt werden. Die Datenerfassung erfolgte an einem SuperNova Einkristallröntgendiffraktometer (Mo-K_α, λ = 0.71073 Å, Eos-Detektor) von *Agilent Technologies*. Die Strukturlösung gelang mittels ShelXT in der Raumgruppe *Fdd2* und die Verfeinerung mittels ShelXL. Als graphische Oberfläche wurde OLEX² verwendet. Übersehene Symmetrieelemente und Verzwilligungen konnten mit Hilfe der Software PLATON ausgeschlossen werden. Alle H-Atome wurden mittels des AFIX23- (CH₂) oder AFIX137-Befehls (NH₃) konstruiert und mittels Reitermodell verfeinert.

Tab. 6.1 – Daten zur Messung und Verfeinerung von [Cs([18]Krone-6)]₂Ge₅·2NH₃.

Kristallographische Daten			
Summenformel	C ₂₄ H ₅₄ Cs ₂ Ge ₅ N ₂ O ₁₂	molare Masse [g/mol]	1191.46
Kristallsystem	orthorhombisch	Raumgruppe	<i>Fdd2</i>
Elementarzelle	<i>a</i> = 31.0705(17) Å	<i>α</i> = 90°	
	<i>b</i> = 30.5226(15) Å	<i>β</i> = 90°	
	<i>c</i> = 8.5998(4) Å	<i>γ</i> = 90°	
		<i>Z</i> , <i>ρ</i> [g/cm ³]	8, 1.941
Volumen [Å ³]	8155.7(7)	F(000)	4624.0
<i>μ</i> [mm ⁻¹]	5.454	Kristallfarbe	orange
Kristallgröße [mm]	0.0886 × 0.1376 × 0.3112	Messgerät	SuperNova
Temperatur [K]	123.0(2)	2 <i>θ</i> -Bereich [°]	5.95–50.04
Röntgenquelle, <i>λ</i> [Å]	Mo-K _α , 0.71073		
<i>hkl</i> -Bereich	−36 ≤ <i>h</i> ≤ 34		
	−35 ≤ <i>k</i> ≤ 36		
	−10 ≤ <i>l</i> ≤ 10		
Refl. alle / abhängig.	10441 / 3551	Absorptionskorrektur	C.&R.
Daten / Restr. / Par.	3551/1/205	<i>R</i> _{int}	6.71 %
<i>R</i> ₁ , <i>ωR</i> ₂ [<i>F</i> ² > 2 <i>σ</i> (<i>F</i> ²)]	5.12 %, 12.91 %	Compl.	99 %
<i>R</i> ₁ , <i>ωR</i> ₂ (alle Daten)	5.87 %, 16.0 %	GooF	1.158
Δ <i>ρ</i> _{max/min} [e·Å ⁻³]	1.35 / −1.95		

6.2.2 Strukturbeschreibung

Die Verbindung kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe $Fdd2$ und umfasst in der logischen Einheit einen Ge_5^{2-} -Käfig, zwei $[\text{Cs}[18]\text{Krone-6}]^+$ -Komplexe und zwei Ammoniakmoleküle (siehe Abb. 6.3). Das Anion wird durch die Symmetrieeoperation der zweizähligen Drehung aus drei unabhängigen Ge-Atomen gebildet, sodass sich die trigonal bipyramidale Struktur mit annähernder D_{3h} -Symmetrie ergibt. Das Ge2-Atom liegt dabei auf der speziellen Lage 8a mit der Lagesymmetrie $[\cdot 2]$, also der zweizähligen Drehachse. Die äquatorialen Ge–Ge-Abstände sind mit $2.6847(1)$ Å

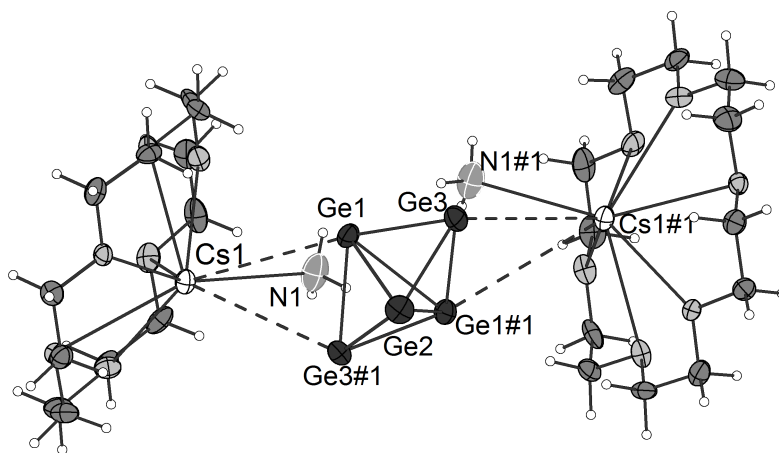


Abb. 6.3 – Die logische Einheit in $[\text{Cs}([18]\text{Krone-6})]_2\text{Ge}_5\cdot 2\text{NH}_3$. Symmetriecode: #1: $0.5-x, 1.5-y, +z$. Ellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

(Ge1–Ge2) und $2.7125(1)$ Å (Ge1–Ge1#1) etwas länger als die in axialer Richtung mit $2.4924(1)$ Å (Ge1–Ge3), $2.4974(1)$ Å (Ge2–Ge3) und $2.5085(1)$ Å (Ge1#1–Ge3). Sie stimmen mit Werten aus der Literatur überein. [131,133] Die Gesamthöhe des Käfigs definiert sich hier über den Abstand der beiden apikalen Atome Ge3–Ge3' mit $3.9130(2)$ Å. Um die Abweichung von der idealen Struktur zu verdeutlichen wird der Quotient aus dem größten und kleinsten Abstand zwischen einem äquatorialen Atom und eines in der Äquatorialebenenmitte konstruierten Dummyatoms berechnet. Eine graphische Veranschaulichung findet sich in Abb. 6.6 in Abschnitt 6.3. Zwei der Abstände sind hier raumgruppenbedingt identisch. Die Werte liegen bei $1.5607(1)$ Å für Ge1–Dummy_{äq}=Ge1'–Dummy_{äq} und $1.5446(1)$ Å für Ge2–Dummy_{äq}. Somit liegt das Verhältnis bei 1.01. Gleiches wird für die apikalen Atome und das Dummyatom berechnet. Der Abstand beträgt $1.9565(1)$ Å für Ge3–Dummy_{äq}=Ge3'–Dummy_{äq}, was einen Quotienten von genau 1 ergibt. Die Verkipfung der apikalen Atome zur Äquatorialebene wird über den Winkel Ge_{ap}–Dummy_{äq}–Ge_{ap} berechnet, welcher bei einer symme-

trischen Überkappung 180° betragen würde und hier bei $179.563(2)^\circ$ liegt. Der Käfig ist also sowohl in der Äquatorialebene als auch entlang der apikalen Atome symmetrisch und gleichmäßig überkappt. Er zeigt damit nahezu die ideale Symmetrie. Die negative Ladung des Käfigs wird durch zwei $[\text{Cs}[18]\text{Krone-6}]^+$ -Komplexe kompensiert. Die zweite kationische Einheit ist symmetriegeneriert und damit identisch zur ersten. Cs1 ist aus der O-Fläche des Chelatmoleküls um $1.4019(1)$ Å ausgelenkt und koordiniert η^2 -artig über ein apikales und ein äquatoriales Atom an die anionische Einheit. Die Abstände betragen $4.0533(1)$ Å für Cs–Ge3 und $4.0705(1)$ Å für Cs–Ge1. Das Ammoniakmolekül (N1) koordiniert η^1 -artig an das ausgelenkte Cs-Kation. Alle Bindungsabstände in der kationischen Einheit stimmen mit Werten der Literatur überein. [17] In der Projektion

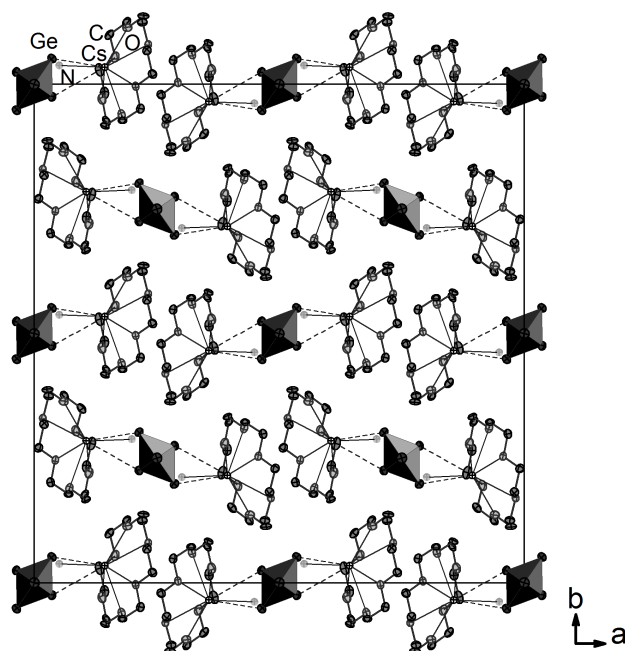


Abb. 6.4 – Die Projektion von $[\text{Cs}([18]\text{Krone-6})]_2\text{Ge}_5 \cdot 2\text{NH}_3$ auf die a/b -Ebene. Die H-Atome wurden zur Übersicht entfernt. Ellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

der Verbindung auf die a/b -Ebene erkennt man Moleküleinheiten entlang der a -Achse, die in alternierender Orientierung entlang der b -Achse angeordnet sind (siehe Abb. 6.4).

6.3 $[K_{0.2}Rb_{0.8}([18]Krone-6)]_2Ge_5 \cdot 1.9NH_3$

6.3.1 Darstellung und Einkristallstrukturbestimmung

Die Verbindung entstand bei der Reaktion von $K_2Rb_2Ge_4$ (100 mg, 0.19 mmol) mit $[18]Krone-6$ (49 mg, 0.19 mmol) und Diphenylacetylen (33 mg, 0.19 mmol) in flüssigem Ammoniak. Die Datenerfassung erfolgte an einem SuperNova Einkristallröntgendiffraktometer (Mo- K_α , $\lambda = 0.71073$ Å, Eos-Detektor) von *Agilent Technologies*. Die Strukturlösung gelang mittels ShelXT in der Raumgruppe Pc und die Verfeinerung mittels ShelXL. Als graphische Oberfläche wurde OLEX² verwendet. Übersehene Symmetrielemente und Verzwillingungen konnten mit Hilfe der Software PLATON ausgeschlossen werden. Alle H-Atome wurden mittels des AFIX23-Befehls (CH_2) konstruiert und mittels Reitermodell verfeinert. Die H-Atome der Ammoniakmoleküle konnten nicht in der Differenzfourierkarte gefunden werden.

Tab. 6.2 – Daten zur Messung und Verfeinerung von $[K_{0.2}Rb_{0.8}([18]Krone-6)]_2Ge_5 \cdot 1.9NH_3$.

Kristallographische Daten			
Summenformel	$C_{24}H_{48}K_{0.41}Rb_{1.59}Ge_5N_{1.87}O_{12}$	molare Masse [g/mol]	1069.63
Kristallsystem	monoklin	Raumgruppe	Pc
Elementarzelle	$a = 10.4532(3)$ Å $b = 9.9165(3)$ Å $c = 19.6605(5)$ Å	$\alpha = 90^\circ$ $\beta = 95.349(3)^\circ$ $\gamma = 90^\circ$	
Volumen [Å ³]	2029.12(10)	Z, ρ [g/cm ³]	2, 1.751
μ [mm ⁻¹]	5.648	F(000)	1055.0
Kristallgröße [mm]	$0.0567 \times 0.095 \times 0.1308$	Kristallfarbe	orange
Temperatur [K]	123.0(2)	Messgerät	SuperNova
Röntgenquelle, $\bar{\lambda}$ [Å]	Mo- K_α , 0.71073	2θ -Bereich [°]	6.82–52.74
hkl -Bereich	$-13 \leq h \leq 13$ $-12 \leq k \leq 12$ $-24 \leq l \leq 24$		
Refl. alle / abhäng.	12585 / 6235	Absorptionskorrektur	Gauß
Daten / Restr. / Par.	6235/32/454	R_{int}	3.87 %
$R_1, \omega R_2$ [$F^2 > 2\sigma(F^2)$]	4.62 %, 10.45 %	Compl.	75 %
$R_1, \omega R_2$ (alle Daten)	5.71 %, 11.06 %	GooF	1.043
$\Delta\rho_{max/min}$ [e·Å ⁻³]	1.15/−0.98		

6.3.2 Strukturbeschreibung

Die Verbindung kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe Pc und zeigt in der asymmetrischen Einheit einen Ge_5^{2-} -Käfig, zwei $[\text{K}_x/\text{Rb}_{1-x}([18]\text{Krone-6})]^+$ Komplexe und zwei Ammoniakmoleküle. Die anionische Einheit Ge_5^{2-} weist eine Fehlordnung auf, bei der die beiden Komponenten ineinander verkippt zu 86% (Ge1–Ge5) und zu 14% (Ge6–Ge10) vorliegen (siehe Abb. 6.5). Die Hauptkomponente zeigt dabei nur eine

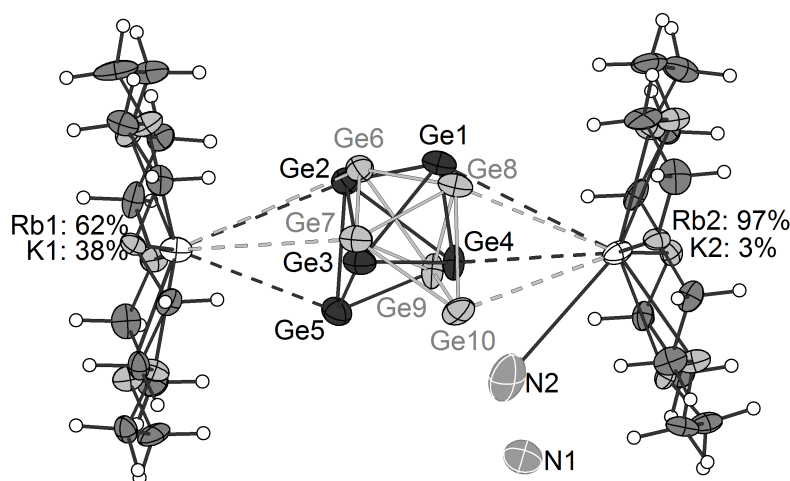


Abb. 6.5 – Die asymmetrische Einheit in $[\text{K}_{0.2}\text{Rb}_{0.8}([18]\text{Krone-6})]_2\text{Ge}_5 \cdot 1.9\text{NH}_3$ mit Besetzungsfaktoren. Ellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

leichte Verzerrung in Bezug auf die D_{3h} Symmetrie. Die Ge–Ge-Bindungslängen stimmen daher gut mit Werten aus der Literatur überein (siehe Tab. 6.3). [131, 133] Die Atomabstände und Ellipsoide werden zwar bei der zweiten Komponente mithilfe der Restraints *SADI* und *SIMU* angeglichen, trotzdem ist eine deutliche Abweichung von der idealen Symmetrie erkennbar (siehe Abb. 6.6). Diese Verzerrung macht sich besonders bemerkbar in der Äquatorialebene des Käfigs. Während die für einen Ge_5^{2-} -Käfig üblichen Äquatorialabstände bei ungefähr 2.7 Å liegen, findet man in dieser Komponente zwei verkürzte Abstände von 2.242(1) Å und 2.498(1) Å. Daraus ergeben sich Winkel, die deutlich von denen der idealen trigonalen Bipyramide abweichen (siehe Tab. 6.3). Die Gesamthöhen der Käfige belaufen sich auf 3.9170(1) Å für Ge1–Ge5 und 3.9782(1) Å für Ge6–Ge10. Vergleicht man die beiden Werte mit dem entsprechenden in $[\text{Cs}([18]\text{Krone-6})]_2\text{Ge}_5 \cdot 2\text{NH}_3$ (3.9139(1) Å), erkennt man, dass die zweite Komponente entlang der apikalen Atome gestreckt ist. Die äquatorialen und axialen Quotienten liegen, nach den in Abschnitt 6.2 definierten Regeln, in der Hauptkomponente bei 1.03 und 1.02 und in der fehlgeordneten Komponente bei 1.22 und

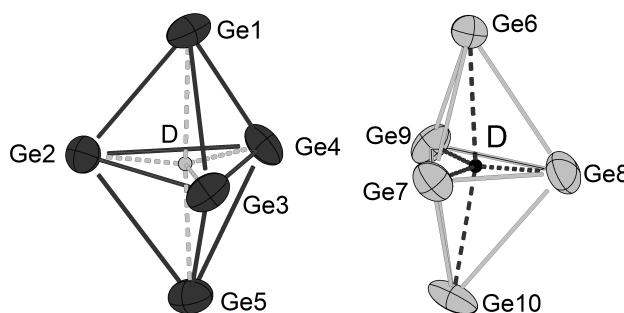


Abb. 6.6 – Die Komponente 1 (schwarz) und die verzerrte Komponente 2 (grau) des Ge_5^{2-} in $[K_{0.2}Rb_{0.8}([18]Krone-6)]_2Ge_5 \cdot 1.9NH_3$ mit dem Dummyatom D. Ellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

1.00. Der Ge_{ap} –Dummy $_{\ddot{a}q}$ – Ge_{ap} -Winkel beträgt bei der weniger verzerrten Komponente $175.335(2)^\circ$ und bei der stärker verzerrten $167.266(2)^\circ$. Bei letzterer wird die genaue Auslenkung der apikalen Atome aus der dreizähligen Achse hin zu einer Äquatorialkante des Käfigs durch die Analyse der Winkel Ge_{ap} –Dummy $_{\ddot{a}q}$ – $Ge_{\ddot{a}q}$ festgestellt. Die Winkel um Ge_6 –Dummy– Ge_7 , Ge_6 –Dummy– Ge_9 , Ge_{10} –Dummy– Ge_7 und Ge_{10} –Dummy– Ge_9 sind dabei kleiner, im Bereich von $85.551(2)$ bis $89.030(2)^\circ$, und die Winkel Ge_6 –Dummy– Ge_8 und Ge_{10} –Dummy– Ge_8 größer mit den Werten $95.524(2)^\circ$ und $95.986(2)^\circ$. Dies steht in Einklang mit dem verkürzten Dummy– Ge_8 -Abstand und den verlängerten Ge_6 – Ge_8 - und Ge_{10} – Ge_8 -Abständen. Komponente zwei zeigt also eine unsymmetrische Verzerrung in der Äquatorialebene, die Streckung entlang der apikalen Atome verläuft hingegen gleichmäßig in beide Richtungen. Die apikalen Atome liegen nicht mittig über der Äquatorialfläche, sondern gleichmäßig zu einer Äquatorialkante (Ge_7 – Ge_9) verschoben. In den Kationenkomplexen koordinieren die

Tab. 6.3 – Ausgewählte Abstände [\AA] und Winkel [$^\circ$] in der Hauptkomponente (Spalten 1 und 2) und der verzerrten Komponente (Spalten 3 und 4).

Atome	Wert	Atome	Wert
Ge1–Ge2	2.5307(1)	Ge6–Ge7	2.4449(1)
Ge1–Ge3	2.5226(1)	Ge6–Ge8	2.4908(1)
Ge1–Ge4	2.4953(1)	Ge6–Ge9	2.4600(1)
Ge2–Ge3	2.7088(1)	Ge7–Ge8	2.2423(1)
Ge3–Ge4	2.7301(1)	Ge8–Ge9	2.4980(1)
Ge2–Ge4	2.6486(1)	Ge7–Ge9	2.7368(1)
Ge2–Ge3–Ge4	58.282(1)	Ge7–Ge8–Ge9	70.292(1)
Ge3–Ge4–Ge2	60.457(1)	Ge8–Ge9–Ge7	50.472(1)
Ge4–Ge2–Ge3	61.261(1)	Ge9–Ge7–Ge8	59.236(1)

[18]Krone-6-Moleküle die K- und Rb-Atome mit unterschiedlichen Besetzungsfaktoren auf den jeweils gleichen Positionen (siehe Abb. 6.5). Diese Mischbesetzung konnte durch den *EXYZ*-Befehl realisiert werden. Bei der Kationlage, bei der Kalium und Rubidium im Verhältnis 3% zu 97% besetzt sind, findet man mit 1.0051(1) Å eine größere Auslenkung aus der O-Fläche des Chelatmoleküls als bei jener mit den Besetzungsfaktoren 38% (K) und 62% (Rb) mit 0.6859(1) Å. [117] Neben einer vollbesetzten Ammoniakposition (N1) gibt es eine weitere (N2), die nur dann mit 86% besetzt ist, wenn die Hauptkomponente des Käfigs vorliegt. Dieses Ammoniakmolekül koordiniert η^1 -artig an den $[\text{K}_{0.03}\text{Rb}_{0.97}([18]\text{Krone-6})]^+$ -Komplex. Die Abbildung 6.7 zeigt die Projektion der Verbindung auf die *b/c*-Ebene.

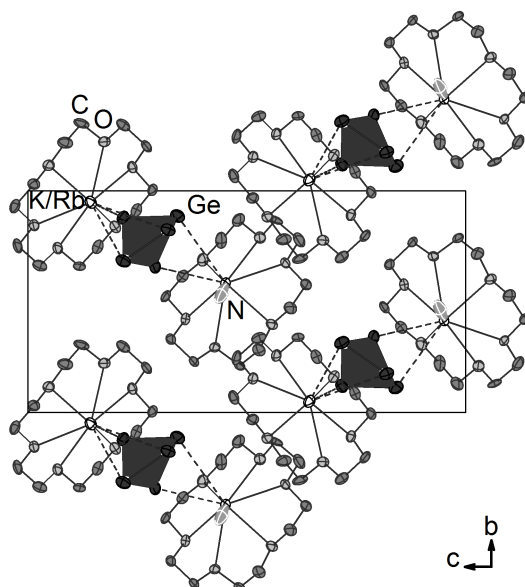


Abb. 6.7 – Die Projektion von $[\text{K}_{0.2}\text{Rb}_{0.8}([18]\text{Krone-6})]_2\text{Ge}_5 \cdot 2\text{NH}_3$ auf die *b/c*-Ebene. Zur Übersicht wurden die Ammoniakmoleküle und die fehlgeordnete Komponente entfernt. Ellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

6.4 Zusammenfassung

Durch die Umsetzungen von Germanium-Zintlphasen mit [18]Krone-6 und Diphenylacetylen konnten die ersten beiden Ge_5^{2-} -Käfige isoliert werden, deren Ladungsausgleich durch zwei Alkalimetall-[18]Krone-6-Kationenkomplexe erfolgt. Bisher bekannte Verbindungen beinhalten ausschließlich [2.2.2]crypt als Chelatmolekül. Ob Diphenylacetylen maßgeblich an der Entstehung beteiligt ist, konnte in den Versuchen noch nicht geklärt werden. Die neuen Verbindungen $[\text{Cs}([18]\text{Krone-6})]_2\text{Ge}_5 \cdot 2\text{NH}_3$ (siehe Abschnitt 6.2) und $[\text{K}_{0.2}\text{Rb}_{0.8}([18]\text{Krone-6})]_2\text{Ge}_5 \cdot 1.9\text{NH}_3$ (siehe Abschnitt 6.3) kristallisieren in den unterschiedlichen Raumgruppen *Fdd2* und *Pc*. Während die Cs-Spezies eine nahezu perfekte trigonal bipyramidale anionische Einheit aufzeigt, deren Ladung durch zwei symmetriegenerierte, also identische $[\text{Cs}([18]\text{Krone-6})]^+$ -Komplexe neutralisiert wird, liegt bei der K/Rb-Spezies sowohl eine Mischbesetzung der Alkalimetallpositionen als auch eine Fehlordnung des Ge_5^{2-} -Käfigs vor. Dadurch sind die Kationenpositionen je nach Besetzungsanteil K/Rb unterschiedlich weit aus den Chelatmolekülen ausgelenkt und eines der beiden Ammoniakmoleküle ist nur dann vorhanden, wenn die Hauptkomponente des Anions vorliegt.

Wie in der Einführung zu diesem Kapitel beschrieben, erkennt man bei den [2.2.2]cryptchelatisierten Verbindungen, dass in den Kristallstrukturen der leichteren Pentatetrelieden Si_5^{2-} und Ge_5^{2-} Lösungsmittelmoleküle eingelagert werden, während die der schwereren Homologen Zinn und Blei stets ohne charakterisiert werden. Ob sich eine ähnliche Regelmäßigkeit auch bei den [18]Krone-6-komplexierten Spezies ergibt, insbesondere in Bezug auf die Gegenionen des Käfigs und die vielleicht damit verbundene Kationenmischbesetzung oder die Fehlordnung des Käfigs, sollte durch weitere Untersuchungen geklärt werden.

7 Verbindungen aus Umsetzungen mit Metallorganylen der 12. und 13. Gruppe sowie AuPPh_3Cl

Kapitelübersicht

Tab. 7.1 – Übersicht über die im Kapitel diskutierten Verbindungen.

Verbindung	
$[\text{Rb}([18]\text{Krone-6})]_3[\text{As}_{15}\text{Zn}] \cdot 4\text{NH}_3$	Abschnitt 7.2
$[\text{Rb}([2.2.2]\text{crypt})]_4[\text{Sb}_{14}\text{Zn}] \cdot 8\text{NH}_3$	Abschnitt 7.3
$[\text{Na}([2.2.2]\text{crypt})]_3[\text{Bi}_6\text{Sn}(\text{ZnPh})] \cdot \text{NH}_3$	Abschnitt 7.4
$[\text{Rb}([18]\text{Krone-6})]_2[\text{Rb}(\text{NH}_3)][\text{P}_7(\text{InPh}_3)_2] \cdot 5\text{NH}_3$	Abschnitt 7.5
$[\text{Rb}([18]\text{Krone-6})]_2[\text{As}_7(\text{InPh}_2)] \cdot 4\text{NH}_3$	Abschnitt 7.6
$[\text{Cs}([18]\text{Krone-6})]_3[\text{P}_7(\text{CdPh}_2)] \cdot \text{C}_6\text{H}_6 \cdot 3\text{NH}_3$	Abschnitt 7.7
$[\text{Rb}([18]\text{Krone-6})]_3[\text{As}_7(\text{ZnPh}_2)] \cdot 12\text{NH}_3$	Abschnitt 7.8
$[\text{K}([18]\text{Krone-6})]_4[\text{P}_{14}\text{Au}_2] \cdot 12\text{NH}_3$	Abschnitt 7.9
$[\text{K}([18]\text{Krone-6})]_4[\text{As}_{14}\text{Au}_2] \cdot 12\text{NH}_3$	Abschnitt 7.10

7.1 Einführung

Dass die Umsetzungen von Gruppe 14 und Gruppe 15 Zintlphasen mit Übergangs- und Hauptgruppenmetallorganylanen sowie deren Salze interessante neue Verbindungen hervorbringen können, ist in der Literatur durchaus bekannt. Für Reaktionen mit Silizium eignen sich die $A_{12}Si_{17}$ -Phasen (A = Alkalimetall), da sich nur diese gut in flüssigem Ammoniak lösen. [135] Bei den schwereren Tetrelen wird meist die $A_4E'_9$ -Phase (E' = Ge, Sn, Pb) verwendet. Die Umsetzungen von *Goicoechea* und *Sevov*, bei denen die genannten Kalium-Zintlphasen, [2.2.2]crypt und $ZnPh_2$ in Ammoniak oder Ethylendiamin gelöst wurden, brachten dabei Verbindungen hervor, die von Silizium bis Blei alle das gleiche Strukturmotiv aufzeigen. [18] Das Anion besteht aus einem E'_9 -Käfig, bei dem die basale Fläche von einer $[ZnPh]^+$ -Einheit überkappt wird. Die Cd-analogen Anionen in den Verbindungen $[K([2.2.2]crypt)]_3[Sn_9(CdPh)]$ -en und $[K([2.2.2]crypt)]_6[Pb_9(CdPh)]_2 \cdot 2en \cdot tol$ wurden von *Goicoechea et al.* aus der Umsetzung mit $CdPh_2$ in Ethylendiamin isoliert. [136] Der Einsatz anderer Metallorganyle, insbesondere $ZnMes_2$ und Zn^iPr_2 , führte zu den strukturähnlichen Anionen mit der allgemeinen Summenformel $[E'_9(ZnR)]^{3-}$ (E' = Ge-Pb, R = Mes, iPr). [137]

Während es aus Umsetzungen mit den leichten Pentelphasen A_3P_7 und A_3As_7 einige Vertreter in der Literatur gibt (Beispiele folgen im Text), sind nach unserem Kenntnisstand keine erfolgreichen Umsetzungen mit A_3Sb_7 oder mit Bismutphasen bekannt. Stattdessen werden für solche Reaktionen gemischte Sn/Sb- oder Sn/Bi-Phasen [138], sowie das für *in situ*-Experimente geeignete $[TlBi_3]^{2-}$ -Anion [139], eingesetzt. Ein öfter auftauchendes Strukturmotiv hat die Summenformel $[E_{14}M]$ und setzt sich aus zwei E_7^{3-} -Käfigen (E = P, As) zusammen, die über ein d^{12} -Übergangsmetall, beziehungsweise ein Gruppe 13 oder Gruppe 14 Metall verknüpft sind (siehe Abb. 7.1). Die Gesamtladung eines solchen anionischen Teilchens definiert sich über das eingesetzte Metall. Die erste Verbindung dieser Art wurde als $[K([2.2.2]crypt)]_4[As_{14}Sn]$ von *Eichhorn et al.* im Jahr 1988 aus der Reaktion zwischen K_3As_7 , Sn und [2.2.2]crypt in Ethylendiamin isoliert. [140] Es stellte bis zu diesem Zeitpunkt das größte, charakterisierte Polyarsenid dar. Über zwei Dekaden später gelang es *Goicoechea et al.* ähnliche Exemplare über Einkristallröntgendiffraktometrie zu charakterisieren. [34] Die Reaktionen zwischen K_3P_7 , [2.2.2]crypt und entweder $ZnPh_2$ oder $CdPh_2$ in Ethylendiamin, Pyridin und Toluol erbrachten die lösungsmittelhaltigen Exemplare $[K([2.2.2]crypt)]_4[P_{14}M] \cdot 6py$ für M = Zn, Cd. Die ähnliche Reaktion mit K_3As_7 , [2.2.2]crypt und $ZnPh_2$ führte hingegen zum Lösungsmittel-freien $[K([2.2.2]crypt)]_4[As_{14}Zn]$. [34,36] Es ist bekannt, dass sich Cd und

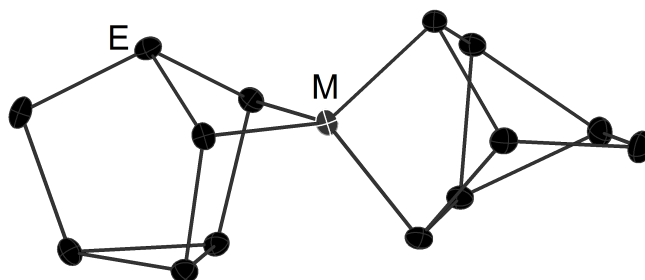


Abb. 7.1 – Das Strukturmotiv $[E_{14}M]$, unter anderem bekannt aus Umsetzungen von Gruppe 15 Zintlphasen mit Metallorganylanen oder -salzen.

In chemisch ähnlich verhalten. Deshalb verwundert es nicht, dass es *Goicoechea et al.* bereits ein Jahr später gelang, die Motiv-analogen Anionen $[P_{14}In]^{3-}$ und $[As_{14}In]^{3-}$ aus den Reaktionen zwischen K_3E_7 ($E = P, As$), $[2.2.2]crypt$ und $InPh_3$ in Ethylendiamin und Pyridin herzustellen. [141] In der Veröffentlichung von *Sen et al.* wird fälschlicherweise behauptet, die Verbindung $[K([2.2.2]crypt)]_4[As_{14}Cd]$ -en sei bereits 2010 von *Goicoechea et al.* charakterisiert worden. Die Einkristalldaten dazu findet man allerdings erst in der Publikation von *Sen et al.* aus dem Jahr 2012. [142] Zusätzlich gelang dieser Arbeitsgruppe die Synthese der gemischtkationischen Verbindungen $[K([2.2.2]crypt)]_2Cs_2[As_{14}Zn] \cdot 2en$ und $[K([2.2.2]crypt)]_2Rb_2[As_{14}Cd] \cdot 2en$ durch den gleichzeitigen Einsatz von K_3As_7 und Cs_3As_7 bzw. K_3As_7 und Rb_3As_7 . [142] Einige weitere Exemplare konnten am Arbeitskreis *Korber* aus flüssigem Ammoniak isoliert werden. [25] Zum Beispiel entstand aus der Reaktion zwischen Na_3As_7 und $CdPh_2$ die Verbindung $[Na(NH_3)_5]_2[Na_2(NH_3)_9][As_{14}Cd] \cdot 4NH_3$ und aus der Reaktion zwischen Cs_3As_7 , $ZnPh_2$ und DB[18]Krone-6 das $[Cs(DB[18]Krone-6)]_2Cs_2[As_{14}Zn] \cdot 11.5NH_3$. Es wurde damit nicht nur bewiesen, dass das Strukturmotiv auch für andere Alkalimetalle existiert, sondern auch, dass es für die Entstehung nicht ausschlaggebend ist, ob und welcher Chelatligand verwendet wird. Weitere ammoniakhaltige Verbindungen sind $[Cs([18]Krone-6)]_4[P_{14}Cd] \cdot 12.6NH_3$ und $[Rb(DB[18]Krone-6)]_2[Rb(NH_3)_7][As_{14}Zn] \cdot 7NH_3$. [25] Im Jahr 2018 konnten *Dehnen et al.* die erste Polybismutid-Cadmium-Verbindung als $[K([2.2.2]crypt)]_4[Bi_{14}Cd]$ -en in Ethylendiamin synthetisieren. [139] Da es bislang nicht möglich war die Verbindung aus Festphasen darzustellen, wurde das in Lösung vorgebildete $[K(2.2.2-crypt)]_2[TlBi_3] \cdot 0.5en$ zusammen mit $CdPh_2$ für die Reaktion eingesetzt. Im Gegensatz dazu konnten *Bobev et al.* die Festkörperverbindungen $Cs_4As_{14}Zn$ und $Cs_4As_{14}Cd$ durch Hochtemperaturreaktionen zwischen den Elementen darstellen. [143] Aus der Reaktion zwischen Rb_3Sb_7 , $[2.2.2]crypt$ und $ZnPh_2$ konnte nun die erste Sb-Spezies $[Rb(2.2.2-crypt)]_4[Sb_{14}Zn] \cdot 8NH_3$ isoliert werden, welche in Abschnitt 7.3

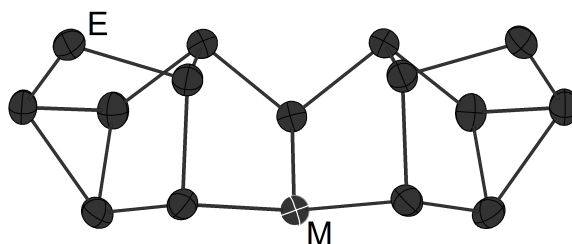


Abb. 7.2 – Das Strukturmotiv $[E_{15}M]$, unter anderem bekannt aus Umsetzungen von Gruppe 15 Zintlphasen mit Metallorganylanen oder -salzen.

diskutiert wird. Ein anderes bekanntes Motiv hat die Zusammensetzung $[E_{15}M]$ und besteht aus fünfzehn P- oder As-Atomen und einem Übergangs- oder Gruppe 14-Metall (siehe Abb. 7.2). Die vermutlich ersten Vertreter isolierten *Goicoechea et al.* im Jahr 2011 aus den Reaktionen zwischen K_3P_7 oder K_3As_7 mit SnI_2 oder PbI_2 und [2.2.2]crypt aus Ethylendiamin und THF. [141] Die Summenformel kann allgemein als $[K([2.2.2]crypt)]_3[E_{15}M] \cdot xen$ geschrieben werden. Bekannte Kombinationen sind dabei $E/M/x = P/Sn/1$, $P/Pb/1$, $As/Sn/2$ und $As/Pb/0$. Das bislang einzige Exemplar, das ein Übergangsmetall beinhaltet, ist das $[K([2.2.2]crypt)]_3[As_{15}Hg]$. Es wurde 2012 von *Sen et al.* aus der Reaktion zwischen K_3As_7 , [2.2.2]crypt und $HgPh_2$ in Ethylendiamin und THF synthetisiert. [142] Die Liste wird durch die in Abschnitt 7.2 beschriebene Verbindung $[Rb([18]Krone-6)]_3[As_{15}Zn] \cdot NH_4$ erweitert. Bei den bisher erwähnten Strukturmotiven trägt das Übergangsmetall, obwohl als Metallorganyl eingesetzt, keine organischen Reste mehr. Einige der wahrscheinlich im Reaktionsverlauf vorher auftauchenden Additionsprodukte, bei denen noch alle oder einige Phenylliganden am Metall gebunden sind, sind ebenfalls in der Literatur bekannt (siehe Abb. 7.3). Durch Ummetallierungs-Reaktionen nach der Gleichung $P_7(SiMe_3)_3 + 3Ph_3MCl \rightarrow P_7(MPh_3)_3 + 3Me_3SiCl$ gelang es von *Schnering et al.* die Solvatverbindungen $P_7(MPh_3)_3 \cdot xsolv$ in verschiedenen Lösungsmitteln zu charakterisieren, wobei M Silizium, Germanium oder Zinn sein kann. [144] Bei der Umsetzung der nominellen Phase K_8SnSb_4 mit $ZnPh_2$ und [2.2.2]crypt in Ethylendiamin und Toluol entstand die Verbindung $[K(2.2.2-crypt)]_3[Sn_2Sb_5(ZnPh)_2] \cdot en \cdot 0.5tol$. Sie wurde 2009 von der Arbeitsgruppe *Dehnen* publiziert. [138] Der sieben-atomige und fünffach negativ geladene Käfig koordiniert dabei zwei $ZnPh^+$ -Einheiten. Exemplare aus flüssigem Ammoniak, bei denen das schwerere Alkalimetall Rubidium in der Zintlphase und [18]Krone-6 als Chelatligand verwendet wurden, sind wieder durch die Arbeiten der Arbeitsgruppe *Korber* bekannt. [25] Charakterisiert wurden die Verbindungen $[Rb([18]Krone-6)]_3[P_7(CdPh_2)_2] \cdot 11NH_3$ und $Rb([18]Krone-6)_2[As_7ZnPh]$. 2010 ver-

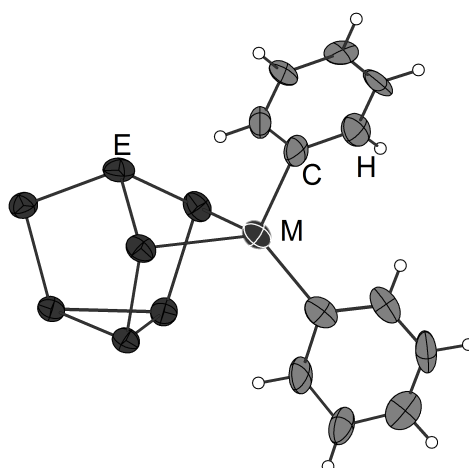


Abb. 7.3 – Das Strukturmotiv $[E_7MPh_2]$, unter anderem bekannt aus Umsetzungen von Gruppe 15 Zintlphasen mit Metallorganylanen oder -salzen. Es steht exemplarisch für die Strukturtypen, bei denen das Metallatom noch alle oder einige Phenylliganden trägt.

öfentlichten *Goicoechea et al.* die In-analogen Verbindungen $[K([2.2.2]crypt)]_2[E_7InPh_2]$ ($E = P, As$), die aus den Reaktionen zwischen K_3P_7 oder K_3As_7 , $[2.2.2]crypt$ und $InPh_3$ dargestellt wurden. [34] Wegen schlechter Kristallqualitäten konnte die As-Spezies lediglich massenspektrometrisch nachgewiesen werden. In Abschnitt 7.4 bis Abschnitt 7.8 werden fünf neue Verbindungen mit solch einem Strukturmotiv, die aus flüssigem Ammoniak synthetisiert werden konnten, vorgestellt und diskutiert. Ein hier zuletzt noch angesprochenes Strukturmotiv hat die allgemeine Summenformel $[E_{14}M_2]$, wobei E für Phosphor oder Arsen und M für ein Übergangsmetall steht (siehe Abb. 7.4). Bei dieser Einheit muss unterschieden werden, wie die beiden Nortricyclan-ähnlichen E_7 -Käfige verknüpft sind. In $[K([2.2.2]crypt)]_4[P_{14}Cu_2]$ und $[K([2.2.2]crypt)]_4[As_{14}Cu_2] \cdot 2en$, synthetisiert aus den Reaktionen zwischen K_3P_7 oder K_3As_7 mit $[2.2.2]crypt$ und Cu_5Mes_5 , sind die zueinander verdrehten Käfige über eine schräg dazwischen liegende Cu_2 -Hantel verknüpft. [34] Die Koordination jedes Cu-Atoms erfolgt dabei über zwei basale und zwei zweibindige E -Atome eines Käfigs und zusätzlich über ein zweibindiges E -Atom des anderen Käfigs. In der aus K_3As_7 , $[2.2.2]crypt$ und $HgPh_2$ dargestellten Verbindung $[K([2.2.2]crypt)]_4[As_{14}Hg_2]$ hingegen, koordiniert die Hg_2 -Hantel jeweils zwei E -Atome. Sie liegt linear zwischen den beiden verkippten Käfigen. [142, 145] Im Strukturmotiv, welches bislang nur aus Umsetzungen mit Silber- und Gold-Komplexen bekannt ist, befindet sich die M_2 -Hantel senkrecht zwischen den zwei Nortricyclan-ähnlichen Käfigen und koordiniert beidseitig zwei zweibindige E -Atome. [146] Die P_7 -Käfige liegen in den Verbindungen $[K([2.2.2]crypt)]_2[(HP_7)_2M_2]$ ($M = Ag, Au$) von *Goicoechea et al.*

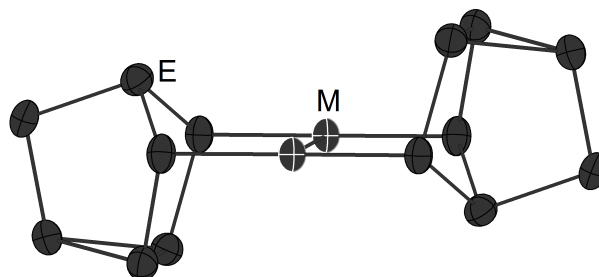


Abb. 7.4 – Das Strukturmotiv $[E_{14}M_2]$, unter anderem bekannt aus Umsetzungen von Gruppe 15 Zintlphasen mit Übergangsmetallkomplexen.

beide Male protoniert vor. Sie konnten aus den Reaktionen zwischen K_3P_7 , [2.2.2]crypt und $[M(nbe)_3][SbF_6]$ ($M = Ag, Au$) aus Ethylendiamin und Toluol isoliert werden. Das As-Au-Exemplar wurde 2010 von *Weiss et al.* aus der Reaktion von K_3As_7 , [2.2.2]crypt und $[AuPPh_3Cl]$ in Ethylendiamin und THF als $[K([2.2.2]crypt)]_4[As_{14}Au_2]$ synthetisiert. [36] In Abschnitt 7.9 und Abschnitt 7.10 werden die aus Ammoniak kristallisierten Verbindungen $[K([18]Krone-6)]_4[E_{14}Au_2] \cdot 12NH_3$ für Phosphor und Arsen diskutiert.

7.2 [Rb([18]Krone-6)]₃[As₁₅Zn]·4NH₃

7.2.1 Darstellung und Einkristallstrukturbestimmung

Die Verbindung entstand bei der Reaktion zwischen Rb₃As₇ (100 mg, 0.13 mmol), [18]Krone-6 (16.9 mg, 0.06 mmol), [2.2.2]crypt (12.1 mg, 0.03 mmol) und ZnPh₂ (28.1 mg, 0.13 mmol) in flüssigem Ammoniak. [2.2.2]crypt wird dabei als Mineralisator betrachtet. Die Datenerfassung erfolgte an einem GV50 Einkristallröntgendiffraktometer (Cu-K_β, λ = 1.39222 Å, Titan-Detektor) von *Agilent Technologies*. Die Strukturlösung gelang mittels ShelXT in der Raumgruppe *P*₂₁ und die Verfeinerung mittels ShelXL. Als graphische Oberfläche wurde OLEX² verwendet. Hinweise auf die nicht-zentrosymmetrische Raumgruppe lieferte die Software PLATON. Die H-Atome wurden mittels des AFIX23-(CH₂) oder AFIX137-Befehls (NH₃) konstruiert und mittels Reitermodell verfeinert. Die H-Atome der Kristallammoniakmoleküle konnte nicht in der Differenzfourierkarte lokalisiert werden.

Tab. 7.2 – Daten zur Messung und Verfeinerung von [Rb([18]Krone-6)]₃[As₁₅Zn]·4NH₃.

Kristallographische Daten			
Summenformel	C ₃₆ H ₇₈ Rb ₃ As ₁₅ Zn ₁ N ₄ O ₁₈	molare Masse [g/mol]	2300.60
Kristallsystem	monoklin	Raumgruppe	<i>P</i> ₂ ₁
Elementarzelle	<i>a</i> = 10.63794(13) Å <i>b</i> = 31.3693(4) Å <i>c</i> = 11.22535(17) Å	<i>α</i> = 90° <i>β</i> = 105.6986(14)° <i>γ</i> = 90°	
Volumen [Å ³]	3606.22(9)	<i>Z</i> , <i>ρ</i> [g/cm ³]	2, 2.119
<i>μ</i> [mm ⁻¹]	8.369	F(000)	2204.0
Kristallgröße [mm]	0.0886 × 0.1376 × 0.3112	Kristallfarbe	schwarz
Temperatur [K]	123.0(2)	Messgerät	GV50
Röntgenquelle, λ [Å]	Cu-K _β , 1.39222	2θ-Bereich [°]	5.09–116.172
<i>hkl</i> -Bereich	–12 ≤ <i>h</i> ≤ 12 –37 ≤ <i>k</i> ≤ 38 –13 ≤ <i>l</i> ≤ 11		
Refl. alle / abhäng.	26263 / 13136	Absorptionskorrektur	C.&R.
Daten / Restr. / Par.	13136/0/732	<i>R</i> _{int}	3.97 %
<i>R</i> ₁ , <i>ωR</i> ₂ [<i>F</i> ² > 2σ(<i>F</i> ²)]	5.01 %, 13.88 %	Compl.	96 %
<i>R</i> ₁ , <i>ωR</i> ₂ (alle Daten)	5.08 %, 13.98 %	GooF	1.053
Δ <i>ρ</i> _{max/min} [e·Å ⁻³]	1.62 / –0.93	Flack	0.57(5)

Da die gesamte asymmetrische Einheit durch das Einführen einer vertikalen Spiegelebene, auf der die Atome Zn1 und As15 liegen, fast perfekt auf sich selbst abgebildet werden

kann, erschien auch die zentrosymmetrische Raumgruppe $P2_1/m$ möglich. Die Überprüfung der exakten Symmetrie über das *addsym exact*-Modul der PLATON-Software lieferte allerdings den Hinweis, dass Bindungslängen und -winkel nicht genau übereinstimmen. Es wurde eine Matrix zur Berücksichtigung des Inversionszwilings eingeführt (-1.0, 0.0, 0.0, 0.0, -1.0, 0.0, 0.0, 0.0, -1.0, BASF [0.57(5)]).

Aus dem gleichen Reaktionsansatz konnte eine weitere Kristallsorte isoliert werden. Die Qualität dieser lies allerdings keine eindeutige Aufklärung der Struktur zu. Es wird davon ausgegangen, dass es sich um die Verbindung $[\text{Rb}([18]\text{Krone-6})]_2\text{As}_7\text{ZnPh}\cdot\text{NH}_3$ handelt.

7.2.2 Strukturbeschreibung

Die Verbindung kristallisiert in der monoklinen, nicht-zentrosymmetrischen Raumgruppe $P2_1$ und beinhaltet in der asymmetrischen Einheit das $[\text{As}_{15}\text{Zn}]^{3-}$ -Anion, drei $[\text{Rb}([18]\text{Krone-6})]^+$ -Kationenkomplexe, sowie zwei koordinierende und zwei Kristallammoniakmoleküle. Die anionische Einheit setzt sich aus 15 Arsen-, einem Zn-Atom und einem Ammoniakmolekül zusammen, und weist eine dreifach negative Gesamtladung

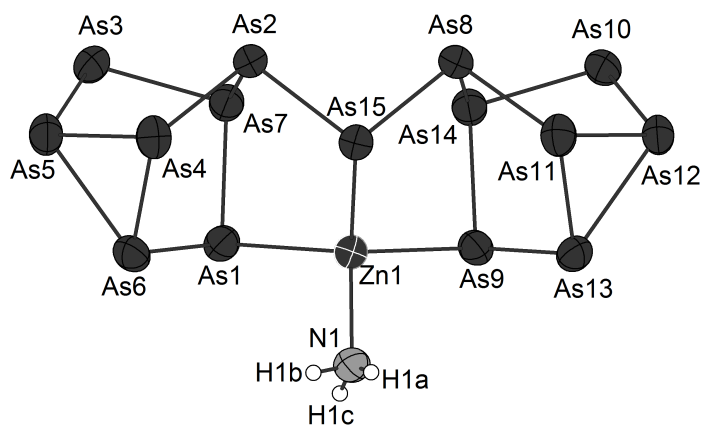


Abb. 7.5 – Die anionische Einheit $[\text{As}_{15}\text{Zn}]^{3-}$ mit einem NH_3 -Molekül in $[\text{Rb}([18]\text{Krone-6})]_3[\text{As}_{15}\text{Zn}]\cdot 4\text{NH}_3$. Ellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

auf (siehe Abb. 7.5). Die As–As-Abstände reichen von 2.364(2) bis 2.494(2) Å und stimmen mit denen aus Nortricyclan-ähnlichen As_7^{3-} -Käfigen [147] und den isostrukturellen Anionen $[\text{As}_{15}\text{Sn}]^{3-}$ [141] und $[\text{As}_{15}\text{Hg}]^{3-}$ [142] überein. Eine Übersicht über ausgewählte Bindungslängen und -winkel in $[\text{As}_{15}\text{Zn}(\text{NH}_3)]^{3-}$ findet sich in Tabelle 7.3. Das Zn-Atom ist von drei As-Atomen und einem Ammoniakmolekül umgeben, sodass

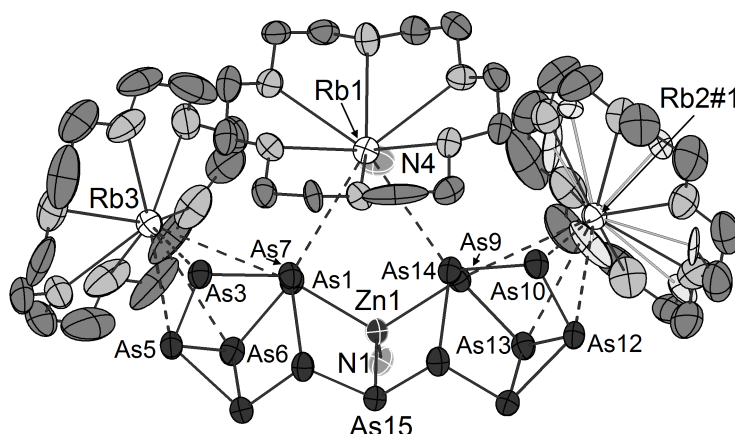


Abb. 7.6 – Die logische Einheit in $[\text{Rb}([18]\text{Krone-6})]_3[\text{As}_{15}\text{Zn}] \cdot 4\text{NH}_3$. Zur Übersicht wurden die H-Atome und die Kristallammoniakmoleküle entfernt. Symmetriecode: #1: $1-x, -0.5+y, 2-z$. Die fehlgeordnete Komponente ist hellgrau dargestellt. Ellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

sich eine annähernd tetraedrische Koordination ergibt. Die As–Zn-Abstände liegen im Mittel bei 2.51 Å und der Zn–N-Abstand bei 2.094(8) Å. [142,148] Die Gesamtladung des Anions wird durch drei $[\text{Rb}([18]\text{Krone-6})]^+$ -Kationenkomplexe kompensiert (siehe Abb. 7.6). Bei zwei der drei Chelatmoleküle wurde anhand der Auslenkungsparameter eine Rotationsfehlordnung festgestellt. Bei sechs O-Atomen in einem Chelatmolekül konnte diese mithilfe des *mSplit*-Moduls gelöst werden. Es ergeben sich in den jeweiligen Komponenten Besetzungsfaktoren von 80% und 20%. Die Qualität des Datensatzes ließ keine Anwendung des *mSplit*-Befehls auf C-Atome oder die O-Atome des anderen fehlgeordneten Chelatmoleküls zu. Rb2 und Rb3 sind im Vergleich zu Rb1 weniger stark

Tab. 7.3 – Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°] in $[\text{As}_{15}\text{Zn}(\text{NH}_3)]^{3-}$.

Atome	Wert	Atome	Wert
Zn1–As9	2.529(2)	As11–As12	2.448(2)
Zn1–As1	2.527(2)	As3–As7	2.374(2)
Zn1–As15	2.4804(13)	As2–As7	2.440(18)
As15–As8	2.410(10)	As10–As14	2.370(2)
As15–As2	2.409(10)	As8–As14	2.4489(19)
As4–As5	2.453(2)	Zn1–N1	2.094(8)
As9–Zn1–As1	116.81(2)	As8–As15–As2	92.79(5)
As9–Zn1–As15	108.06(7)	As8–As15–Zn1	99.41(6)
As1–Zn1–As15	108.49(7)	As2–As15–Zn1	99.67(6)
As9–Zn1–N1	104.0(4)	As15–Zn1–N1	114.4(2)
As1–Zn1–N1	105.3(3)		

aus den O-Flächen der Chelatmoleküle ausgelenkt. Die Werte liegen bei 1.0065(1) Å für Rb3, 1.0354(1) Å für Rb2 und 1.3184(1) Å für Rb1. Die Koordinationssphäre von Rb1 wird zusätzlich von einem Ammoniakmolekül (N4) im Abstand von 3.091(1) Å abgesättigt. Die Rb–O-Abstände aller drei kationischen Einheiten mit Werten von 2.926(13) bis 3.130(10) Å entsprechen denen im [Rb([18]Krone-6)]₃As₇·8NH₃. [147] Die beiden fehlgeordneten [18]Krone-6-Einheiten überkappen das Anion beidseitig über eine η^4 -Koordination in Abständen von 3.653(18) bis 3.9666(19) Å. Der geordnete Kationenkomplex überbrückt die As₁₅Zn-Einheit über die zwei apikalen Atome mit Rb–As-Abständen von 3.8520(17) und 3.8894(17) Å.

7.2.3 Quantenmechanische Berechnung

Eine DFT-Rechnung (def2-TZVPP/B3LYP) wurde für das Anion [As₁₅Zn(NH₃)]^{3–} durchgeführt. Die Symmetrie des optimierten Teilchen stimmt mit der des experimentellen überein. Abstände und Winkel liegen im Vergleich nahe beieinander. Die Werte aus der Mulliken Populationsanalyse (siehe Tab. 7.4) bestätigen die Tendenzen, die anhand der unterschiedlichen Elektronegativitäten zu erwarten sind. Die höchsten ne-

Tab. 7.4 – Mulliken Populationsanalyse von [As₁₅Zn(NH₃)]^{3–}

Atom	Ladung	Atom	Ladung
As1	–0.20989	As2	–0.11290
As3	–0.49579	As4	–0.17680
As5	–0.20201	As6	–0.19067
As7	–0.11532	As8	–0.11291
As9	–0.20991	As10	–0.49585
As11	–0.17652	As12	–0.20200
As13	–0.19094	As14	–0.11508
As15	–0.18355	Zn1	+0.19014

gativen Ladungen (ca. –0.49) tragen die zweibindigen As-Atome As3 und As10 in den Nortricyclan-ähnlichen Käfigen. Die geringsten negativen Ladungen (ca. –0.11) findet man hingegen an den Atomen As2, As7, As8 und As14. Das Zn-Atom weist mit +0.19014 eine positive Ladung auf. Die LMOs zeigen die für normale As–As-Bindungen und As-*lonepairs* typischen Marshmallow- und Pilzkappen-ähnliche Formen. Die LMOs zwischen Zn und As haben hingegen eine asymmetrische Form, mit dem größeren Anteil an den As-Atomen. Auf der optimierten Geometrie basierend wurde die ELF berechnet. Die Isofläche bei $\eta=0.70$ wird in Abbildung 7.7 gezeigt. Man erkennt, in Übereinstim-

nung mit den LMOs, die gleichwertigen As–As-Bindungen und As-*lonepairs*, welche durch Scheiben- und Pilzkappen-förmige di- und monosynaptische Basins dargestellt werden. Die Isofläche der asymmetrisch verformten Basins zwischen As und Zn deuten, wie zu erwarten, auf eine ungleichmäßige Verteilung der Elektronen hin.

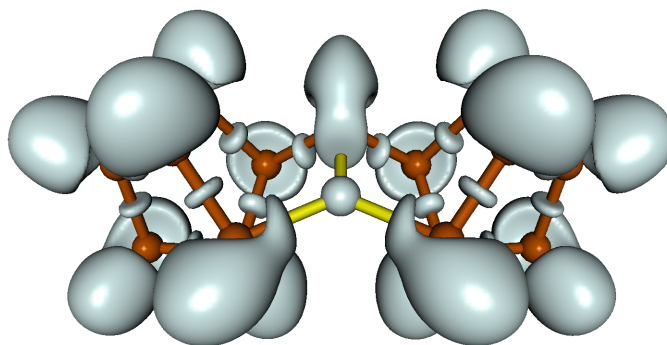


Abb. 7.7 – Die Isofläche der ELF bei $\eta=0.7$.

7.3 [Rb([2.2.2]crypt)]₄[Sb₁₄Zn]·8NH₃

7.3.1 Darstellung und Einkristallstrukturbestimmung

Die Verbindung wurde aus dem Reaktionsansatz mit Rb₃Sb₇ (100 mg, 0.09 mmol), [18]Krone-6 (11.9 mg, 0.04 mmol), [2.2.2]crypt (8.5 mg, 0.02 mmol) und ZnPh₂ (19.8 mg, 0.09 mmol) in flüssigem Ammoniak isoliert. [18]Krone-6 dient dabei wahrscheinlich als Mineralisator. Die Datenerfassung erfolgte an einem SuperNova Einkristallröntgendiffraktometer (Mo-K_α, λ = 0.71073 Å, Eos-Detektor) von *Agilent Technologies*. Die Strukturlösung gelang mittels ShelXT in der Raumgruppe $P\bar{1}$ und die Verfeinerung mittels ShelXL. Als graphische Oberfläche wurde OLEX² verwendet. Übersehene Symmetrielemente und Verzwilligungen konnten mit Hilfe der Software PLATON ausgeschlossen werden. Die H-Atome wurden mittels des AFIX23- (CH₂) konstruiert und mittels Reitermodell verfeinert. Die H-Atome der Kristallammoniakmoleküle konnten nicht in der Differenzfourierkarte lokalisiert werden.

Tab. 7.5 – Daten zur Messung und Verfeinerung von [Rb([2.2.2]crypt)]₄[Sb₁₄Zn]·8NH₃.

Kristallographische Daten			
Summenformel	C ₇₂ H ₁₄₄ Rb ₄ Sb ₁₄ Zn ₁ N ₁₆ O ₂₄	molare Masse [g/mol]	3729.77
Kristallsystem	triklin	Raumgruppe	$P\bar{1}$
Elementarzelle	$a = 15.2122(4)$ Å $b = 18.0399(6)$ Å $c = 25.8180(6)$ Å	$\alpha = 76.129(2)^\circ$ $\beta = 85.636(2)^\circ$ $\gamma = 65.670(3)^\circ$	
Volumen [Å ³]	6265.6(3)	Z, ρ [g/cm ³]	2, 1.977
μ [mm ⁻¹]	4.755	F(000)	3544.0
Kristallgröße [mm]	0.070 × 0.159 × 0.207	Kristallfarbe	rot-schw.
Temperatur [K]	123.0(2)	Messgerät	SuperNova
Röntgenquelle, λ [Å]	Mo-K _α , 0.71073	2θ-Bereich [°]	6.01–50.7
hkl-Bereich	$-18 \leq h \leq 18$ $-21 \leq k \leq 21$ $-31 \leq l \leq 31$		
Refl. alle / abhäng.	102588 / 22893	Absorptionskorrektur	C.&R.
Daten / Restr. / Par.	22893/0/1180	R _{int}	9.12 %
R ₁ , ωR ₂ [F ² > 2σ(F ²)]	5.36 %, 9.77 %	Compl.	96 %
R ₁ , ωR ₂ (alle Daten)	8.44 %, 10.95 %	GooF	1.083
Δρ _{max/min} [e·Å ⁻³]	1.48 / -1.16		

7.3.2 Strukturbeschreibung

$[\text{Rb}([2.2.2]\text{crypt})]_4[\text{Sb}_{14}\text{Zn}]\cdot 8\text{NH}_3$ kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ und enthält in der asymmetrischen Einheit das $[\text{Sb}_{14}\text{Zn}]^{4-}$ -Anion, vier $[\text{Rb}([2.2.2]\text{crypt})]^+$ -Kationenkomplexe, sowie acht Kristallammoniakmoleküle. Das Anion besteht aus zwei

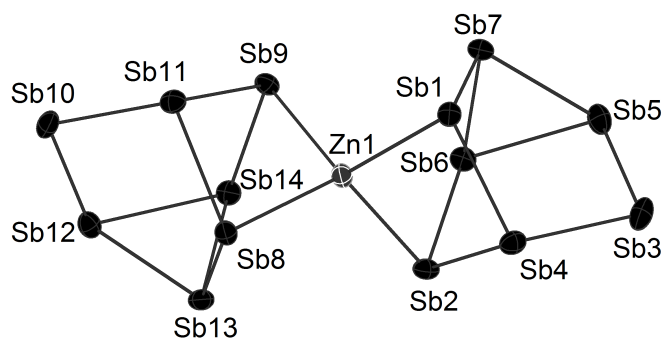


Abb. 7.8 – Die anionische Einheit $[\text{Sb}_{14}\text{Zn}]^{4-}$ in $[\text{Rb}([2.2.2]\text{crypt})]_4[\text{Sb}_{14}\text{Zn}]\cdot 8\text{NH}_3$. Ellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Sb_7^{3-} -Käfigen, die über ein Zn-Atom verknüpft sind (siehe Abb. 7.8). Die Nortricyclan-ähnlichen Käfige stehen dabei um 84.206° ($\text{Sb8}-\text{Zn1}-\text{Sb9}$ zu $\text{Sb1}-\text{Zn1}-\text{Sb2}$) zueinander verkippt. Ausgewählte Abstände und Winkel sind in Tabelle 7.6 aufgelistet. Die Sb–Sb-Abstände reichen von $2.7356(1)$ bis $2.8671(1)$ Å und stimmen mit der Literatur überein. [149] Das Zn-Atom ist, wie zu erwarten, annähernd tetraedisch von vier As-Atomen mit einem mittleren Abstand von 2.75 Å umgeben. [138] Die vierfach negative Ladung der anionischen Einheit wird durch vier $[\text{Rb}([2.2.2]\text{crypt})]^+$ -Kationenkomplexe kompensiert. Dabei liegen die Rb-Atome mittig in den Chelatmolekülen mit Rb–O-Abständen von $2.8190(1)$ bis $2.9329(1)$ Å. Alle C–C-, C–O- und C–N-Abstände stimmen mit der Literatur überein. [119]

Tab. 7.6 – Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel $[\circ]$ in $[\text{Sb}_{14}\text{Zn}]^{4-}$.

Atome	Wert	Atome	Wert
Zn1–Sb1	2.7655(1)	Sb1–Zn1–Sb8	124.685(3)
Zn1–Sb2	2.7396(1)	Sb2–Zn1–Sb9	118.082(3)
Zn1–Sb8	2.7556(1)	Sb1–Zn1–Sb2	94.015(3)
Zn1–Sb9	2.7568(1)	Sb8–Zn1–Sb9	93.826(3)
Sb3–Sb5	2.7483(1)	Sb2–Zn1–Sb8	114.479(3)
Sb13–Sb14	2.8646(1)	Sb1–Zn1–Sb9	113.828(3)

7.3.3 Quantenmechanische Berechnung

Für die anionische Einheit $[Sb_{14}Zn]^{4-}$ wurde eine DFT-Rechnung (def2-TZVP/B3LYP) durchgeführt. Abstände und Winkel des geometrieoptimierten Anions stimmen gut mit denen des experimentell ermittelten überein. Die Mulliken Populationsanalyse (siehe Tab. 7.7) zeigt, dass die negativen Ladungen an den Sb-Atomen und die positive am Zn-Atom lokalisiert sind. Dies steht in Einklang mit den LMOs. Sie zeigen die typi-

Tab. 7.7 – Mulliken Populationsanalyse von $[Sb_{14}Zn]^{4-}$

Atom	Ladung	Atom	Ladung
Sb1	−0.34016	Sb2	−0.36426
Sb3	−0.60998	Sb4	−0.17395
Sb5	−0.26984	Sb6	−0.26353
Sb7	−0.26833	Sb8	−0.34060
Sb9	−0.36414	Sb10	−0.60994
Sb11	−0.17422	Sb12	−0.26985
Sb13	−0.26813	Sb14	−0.26346
Zn1	+0.58037		

schen Marshmallow- und Pilzkappen-ähnliche Formen für normale Sb–Sb-Bindungen und Sb-*lonepairs*. Die LMOs weisen zwischen Zn und Sb eine asymmetrische Form

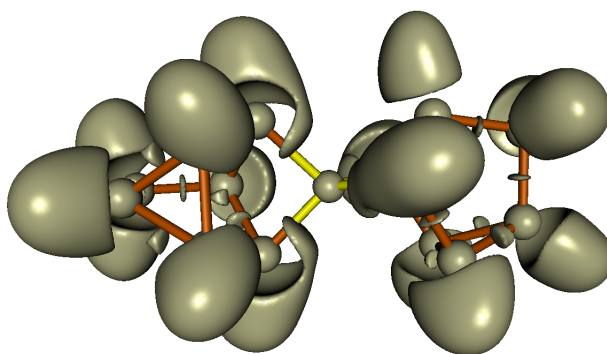


Abb. 7.9 – Die Isofläche der ELF bei $\eta=0.65$.

auf, bei denen der größere Teil an den Sb-Atomen zu finden ist. Die ELF wurde auf Grundlage der optimierten Geometrie berechnet. Die Isofläche bei $\eta=0.65$ wird in Abbildung 7.9 gezeigt. Sie weist die typischen Scheiben- und Pilzkappen-ähnlich geformten di- und monosynaptische Basins für normale Sb–Sb-Bindungen und Sb-*lonepairs* auf. Eine ungleichmäßige Verteilung der Elektronen zwischen Sb und Zn wird durch die asymmetrisch verformten disynaptischen Basins angezeigt.

7.4 [Na([2.2.2]crypt)]₃[Bi₆Sn(ZnPh)]·NH₃

7.4.1 Darstellung und Einkristallstrukturbestimmung

Die Verbindung konnte aus der Reaktion zwischen der nominellen Phase NaSnBi₃ (100 mg, 0.13 mmol), [18]Krone-6 (17.2 mg, 0.06 mmol), [2.2.2]crypt (12.3 mg, 0.03 mmol) und ZnPh₂ (28.5 mg, 0.13 mmol) in flüssigem Ammoniak isoliert werden. Es wird davon ausgegangen, dass [18]Krone-6 als Mineralisator fungiert. Die Datenerfassung erfolgte an einem SuperNova Einkristallröntgendiffraktometer (Mo-K_α, λ = 0.71073 Å, Eos-Detektor) von *Agilent Technologies*. Die Strukturlösung gelang mittels ShelXT in der Raumgruppe *P*2₁/n und die Verfeinerung mittels ShelXL. Als graphische Oberfläche wurde OLEX² verwendet. Übersehene Symmetrieelemente und Verzwillingungen konnten mit Hilfe der Software PLATON ausgeschlossen werden. Die H-Atome wurden mittels des AFIX23- (CH₂) oder des AFIX43-Befehls (CH) konstruiert und mittels Reitermodell verfeinert. Die H-Atome am Ammoniakmolekül konnten nicht in der Differenzfourierkarte gefunden werden.

Tab. 7.8 – Daten zur Messung von [Na([2.2.2]crypt)]₃[Bi₆Sn(ZnPh)]·NH₃.

Kristallographische Daten			
Summenformel	C ₆₀ H ₁₁₃ Na ₃ Bi ₆ Sn ₁ Zn ₁ N ₇ O ₁₈	molare Masse [g/mol]	2727.48
Kristallsystem	monoklin	Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ /n
Elementarzelle	<i>a</i> = 24.0602(5) Å <i>b</i> = 14.2723(2) Å <i>c</i> = 25.5128(5) Å	<i>α</i> = 90° <i>β</i> = 111.044(2)° <i>γ</i> = 90°	
Volumen [Å ³]	8176.6(3)	Z, ρ [g/cm ³]	4, 2.216
μ [mm ⁻¹]	13.531	F(000)	5108.0
Kristallgröße [mm]	0.082 × 0.131 × 0.191	Kristallfarbe	schwarz
Temperatur [K]	123.0(2)	Messgerät	SuperNova
Röntgenquelle, λ [Å]	Mo-K _α , 0.71073	2θ-Bereich [°]	5.71–52.74
<i>hkl</i> -Bereich	–30 ≤ <i>h</i> ≤ 30 –17 ≤ <i>k</i> ≤ 17 –31 ≤ <i>l</i> ≤ 31		
Refl. alle / abhäng.	241620 / 16707	Absorptionskorrektur	Gauß
Daten / Restr. / Par.	16707/90/741	R _{int}	8.53 %
<i>R</i> ₁ , ω <i>R</i> ₂ [<i>F</i> ² > 2σ(<i>F</i> ²)]	3.74 %, 8.15 %	Compl.	100 %
<i>R</i> ₁ , ω <i>R</i> ₂ (alle Daten)	6.04 %, 9.13 %	Goof	1.026
Δρ _{max/min} [e·Å ⁻³]	3.02 / –1.69		

7.4.2 Strukturbeschreibung

Die Verbindung kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$ und beinhaltet in der asymmetrischen Einheit das $[\text{Bi}_6\text{Sn}(\text{ZnPh})]^{3-}$ -Anion, drei $[\text{Na}([2.2.2]\text{crypt})]^+$ -Kationenkomplexe und ein Kristallammoniakmolekül. Die anionische Einheit setzt sich

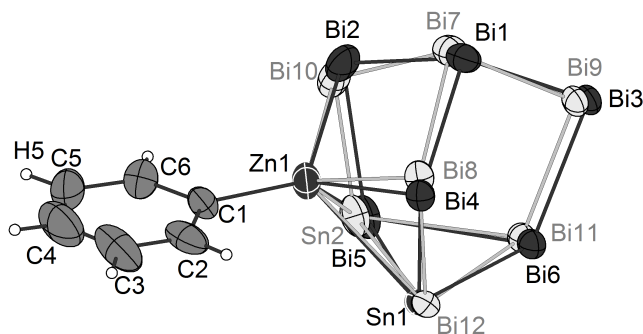


Abb. 7.10 – Die anionische Einheit $[\text{Bi}_6\text{Sn}(\text{ZnPh})]^{3-}$ mit der fehlgeordneten Komponente (hellgrau) in $[\text{Na}([2.2.2]\text{crypt})]_3[\text{Bi}_6\text{Sn}(\text{ZnPh})]\cdot\text{NH}_3$. Ellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

aus einem $[\text{Bi}_6\text{Sn}]^{4-}$ -Käfig und einer $[\text{ZnPh}]^+$ -Einheit zusammen (siehe Abb. 7.10). Die negativen Ladungen im Käfig schreibt man den drei zweibindigen Bi-Atomen sowie dem dreibindigen Sn-Atom zu. Der Nortricyclan-ähnliche Käfig konnte mittels des *mSplit*-Befehls in zwei Komponenten mit den Besetzungsfaktoren 88% und 12% geteilt werden. Die beiden Komponenten liegen dabei so zueinander verdreht, dass das Sn-Atom beide Male in der Dreiecksfläche des Käfigs, aber an unterschiedlichen Ecken positioniert ist (Sn1 und Sn2 in Abb. 7.10). Ausgewählte Abstände und Winkel werden in Tabelle 7.9 aufgelistet. Die Bi–Bi- bzw. Bi–Sn-Abstände reichen in der Hauptkom-

Tab. 7.9 – Ausgewählte Abstände [\AA] im fehlgeordneten $[\text{Bi}_6\text{Sn}(\text{ZnPh})]^{3-}$ -Anion.

Atome	Wert	Atome	Wert
Bi1–Bi2	3.0022(1)	Bi7–Bi10	2.9497(1)
Bi1–Bi3	2.9529(1)	Bi7–Bi9	2.7264(1)
Bi2–Bi5	2.0258(1)	Bi8–Bi12	3.0437(1)
Bi3–Bi6	2.9352(1)	Bi9–Bi11	2.8772(1)
Bi4–Sn1	2.8776(1)	Bi10–Sn2	2.5569(1)
Sn1–Bi5	3.0704(1)	Sn2–Bi11	3.0519(1)
Bi5–Bi6	3.1012(1)	Bi11–Bi12	2.9440(1)
Bi5–Zn1	3.0000(1)	Bi12–Zn1	3.1205(1)
Sn1–Zn1	3.0251(1)	Sn2–Zn1	2.6613(1)
C1–C2	1.4014(1)	Zn1–C1	1.9912(1)

ponente von 2.8776(1) bis 3.1012(1) Å und in der zweiten Komponente von 2.5569(1) bis 3.0519(1) Å. Sie stimmen mit Werten aus der Literatur überein. [12, 150–152] Die

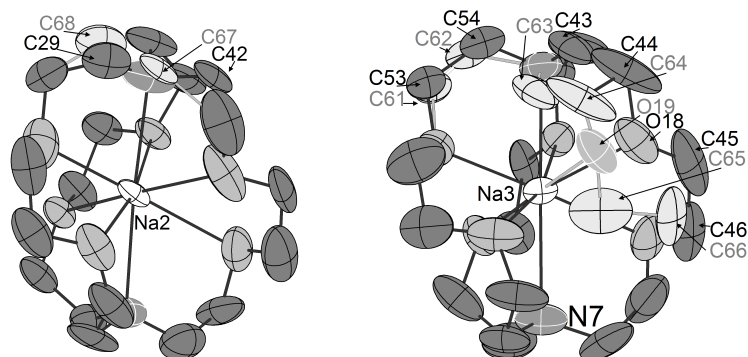


Abb. 7.11 – Die beiden fehlgeordneten $[\text{Na}([2.2.2]\text{crypt})]^+$ -Kationenkomplexe mit Na2 und Na3. Die Atome mit kleinerem Besetzungsfaktor sind hellgrau dargestellt. Zur Übersicht wurden die H-Atome entfernt. Ellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

zu 100% vorliegende $[\text{ZnPh}]^+$ -Einheit koordiniert in beiden Komponenten η^4 -artig an drei Bi-Atome mit mittleren Bi–Zn-Abständen von 2.85 Å (Hauptkomp.) und 2.86 Å (Nebenkomp.) und an das Sn-Atom mit Sn–Zn-Abständen von 3.0251(1) Å (Hauptkomp.) und 2.6613(1) Å (Nebenkomp.). [18, 137, 151, 153] Ladungsneutralität wird durch die drei $[\text{Na}([2.2.2]\text{crypt})]^+$ -Kationenkomplexe erreicht, bei denen die Na-Atome mittig durch jeweils sechs O- und zwei N-Atome koordiniert werden. Bei zwei der drei Chelatmoleküle wurden einige C-Atome und ein O-Atom mittels des *mSplit*-Befehls in zwei Komponenten mit den Besetzungsfaktoren 72% und 28% geteilt (siehe Abb. 7.11). Die C–C-Abstände in den Hauptkomponenten reichen von 1.3006(1) bis 1.5871(1) Å. [154] Durch die Teilung einiger Atome ergeben sich geometrisch leicht verzerrte Chelatmoleküle, deren C–C-Abstände von 1.0541(1) bis 1.8623(1) Å reichen und damit chemisch weniger sinnvoll sind. Für die Na–O- und Na–N-Abstände erhält man Werte von 2.4449(1) bis 2.6806(1) Å und 2.6713(1) bis 2.7775(1) Å. [154]

7.5 [Rb([18]Krone-6)]₂[Rb(NH₃)] [P₇(InPh₃)₂]·5NH₃

7.5.1 Darstellung und Einkristallstrukturbestimmung

Die Verbindung wurde aus dem Reaktionsansatz mit Rb₃P₇ (50 mg, 0.1 mmol), InPh₃ (36.6 mg, 0.1 mmol), [18]Krone-6 (13.9 mg, 0.05 mmol) und [2.2.2]crypt (9.9 mg, 0.025 mmol) in flüssigem Ammoniak isoliert. Die Datenerfassung erfolgte an einem SuperNova Einkristallröntgendiffraktometer (Cu-K_α, λ = 1.54184 Å, Atlas-Detektor) von *Agilent Technologies*. Die Strukturlösung gelang mittels ShelXT in der Raumgruppe $P\bar{1}$ und die Verfeinerung mittels ShelXL. Als graphische Oberfläche wurde OLEX² verwendet. Übersehene Symmetrieelemente und Verzwilligungen konnten mit Hilfe der Software PLATON ausgeschlossen werden. Die H-Atome wurden mittels des AFIX23- (CH₂), AFIX137- (NH₃) oder des AFIX43-Befehls (CH) konstruiert und mittels Reitermodell verfeinert. Die H-Atome der Kristallammoniakmoleküle konnten nicht in der Differenzfourierkarte gefunden werden.

Tab. 7.10 – Daten zur Messung von [Rb([18]Krone-6)]₂[Rb(NH₃)] [P₇(InPh₃)₂]·5NH₃.

Kristallographische Daten			
Summenformel	C ₆₀ H ₈₄ In ₂ P ₇ Rb ₃ N ₆ O ₁₂	molare Masse [g/mol]	1747.88
Kristallsystem	triklin	Raumgruppe	$P\bar{1}$
Elementarzelle	$a = 15.3498(4)$ Å $b = 16.9495(4)$ Å $c = 17.6832(6)$ Å	$\alpha = 114.637(3)^\circ$ $\beta = 99.941(2)^\circ$ $\gamma = 99.929(2)^\circ$	
Volumen [Å ³]	3962.6(2)	Z, ρ [g/cm ³]	2, 1.465
μ [mm ⁻¹]	8.665	F(000)	1720.0
Kristallgröße [mm]	0.082×0.135×0.214	Kristallfarbe	orange
Temperatur [K]	123.0(2)	Messgerät	SuperNova
Röntgenquelle, λ [Å]	Cu-K _α , 1.54184	2θ-Bereich [°]	7.12–122.34
hkl-Bereich	$-15 \leq h \leq 17$ $-19 \leq k \leq 19$ $-20 \leq l \leq 20$		
Refl. alle / abhäng.	47968 / 12141	Absorptionskorrektur	Gauß
Daten / Restr. / Par.	12141/0/853	R _{int}	9.73 %
R ₁ , ωR ₂ [F ² > 2σ(F ²)]	5.06 %, 13.55 %	Compl.	100 %
R ₁ , ωR ₂ (alle Daten)	5.67 %, 14.08 %	GooF	1.025
Δρ _{max/min} [e·Å ⁻³]	1.49 / -1.12		

7.5.2 Strukturbeschreibung

$[\text{Rb}([\text{18}]\text{Krone-6})]_2[\text{Rb}(\text{NH}_3)][\text{P}_7(\text{InPh}_3)_2] \cdot 5\text{NH}_3$ kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ und umfasst in der asymmetrischen Einheit einen P_7^{3-} -Käfig, zwei InPh_3 -Metallorganyle, zwei $[\text{Rb}([\text{18}]\text{Krone-6})]^+$ -Kationenkomplexe, ein nicht chelatisiertes Rb -Kation und sechs Ammoniakmoleküle. Die anionische Einheit setzt sich zusammen aus ei-

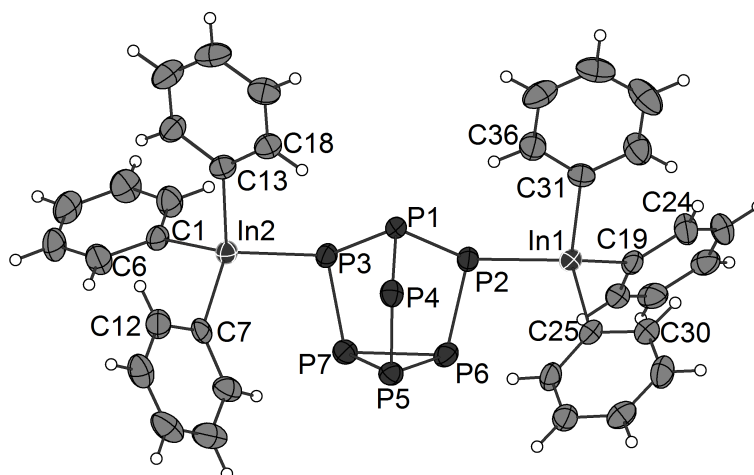


Abb. 7.12 – Die anionische Einheit $[\text{P}_7(\text{InPh}_3)_2]^{3-}$ in $[\text{Rb}([\text{18}]\text{Krone-6})]_2[\text{Rb}(\text{NH}_3)][\text{P}_7(\text{InPh}_3)_2] \cdot 5\text{NH}_3$. Ellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

nem P_7 -Käfig und zwei InPh_3 -Einheiten (siehe Abb. 7.12). Die P–P-Abstände im Nortricyclan-ähnlichen Käfig reichen von 2.1355(1) bis 2.2448(1) Å und stimmen mit der Literatur überein [155, 156]. Die P-Atome P2 und P3 binden jeweils an ein InPh_3 -Molekül. Es lassen sich die Abstände 2.5724(1) Å für P3–In2 und 2.5671(1) Å für P2–In1, sowie die Winkel 104.981(2)° und 111.161(2)° für P1–P3–In2 und P1–P2–In1

Tab. 7.11 – Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°] in $[\text{P}_7(\text{InPh}_3)_2]^{3-}$.

Atome	Wert	Atome	Wert
P1–P2	2.1944(1)	P2–In1	2.5671(1)
P1–P3	2.1958(1)	P3–In2	2.5724(1)
P1–P4	2.1522(1)	In1–C19	2.2198(1)
P3–P7	2.1753(1)	In2–C1	2.2241(1)
P4–P5	2.1355(1)	C1–C6	1.3872(1)
P5–P6	2.2448(1)	C19–C24	1.3991(1)
C1–In2–C13	102.798(2)	C1–In2–C7	109.794(2)
C1–In2–P3	103.295(2)	C7–In2–C13	112.115(3)
C7–In2–P3	118.552(3)	C13–In2–P3	108.795(2)

abmessen. [34, 157] Weitere ausgewählte Abstände sind in Tabelle 7.11 aufgelistet. Das dritte, zweibindige P4-Atom koordiniert an das Rb1-Atom im Abstand von 3.6565(1) Å (siehe Abb. 7.13). Das chelatisierte Rb2-Kation wird η^3 -artig über das apikale P1- und die zweibindigen P2- und P3-Atome mit den Abständen 3.7464(1) Å für P1–Rb2, 3.5597(1) Å für P2–Rb2 und 3.5767(1) Å für P3–Rb2 koordiniert. [155, 156]. Die In-Atome sind von jeweils einem P-Atom koordiniert und binden je drei weitere C-Atome in einer verzerrt tetraedrischen Umgebung. [34] Die Gesamtladung des Anions von -3 wird durch zwei $[\text{Rb}([\text{18}]\text{Krone-6})]^+$ -Kationenkomplexe und ein Rb^+ -Kation kompensiert. Die Koordinationssphäre von Rb1 wird außerdem durch ein Ammoniakmolekül im Abstand von 3.0285(1) Å und zwei Phenylliganden von unterschiedlichen InPh_3 -Einheiten mit $\text{Rb}-\text{C}$ -Abständen von 3.3186(1) bis 3.4138(2) Å abgesättigt. In Abbildung 7.13 sind diese $\text{Rb}-\text{C}$ -Abstände erkennbar, es handelt sich um die Atome C25, C26, C8#1, C9#1 und C10#1. Die symmetriegenerierten Atome befinden sich in der rechten Hälfte der Abbildung und werden in helleren Grautönen dargestellt. Rb2 ist aus der O-Fläche des Chelatmoleküls um 0.9128 Å ausgelenkt, wobei sich die $\text{Rb}-\text{O}$ -Abstände von 2.8587(1) bis 3.0471(1) Å erstrecken. [155] Der Kationenkomplex um Rb3 weist eine Fehlordnung auf, die durch Anwenden des *mSplit*-Befehls auf das Rb-Kation, zwei O- und ein C-Atom weitestgehend aufgelöst werden konnte (siehe Abb. 7.14). Es

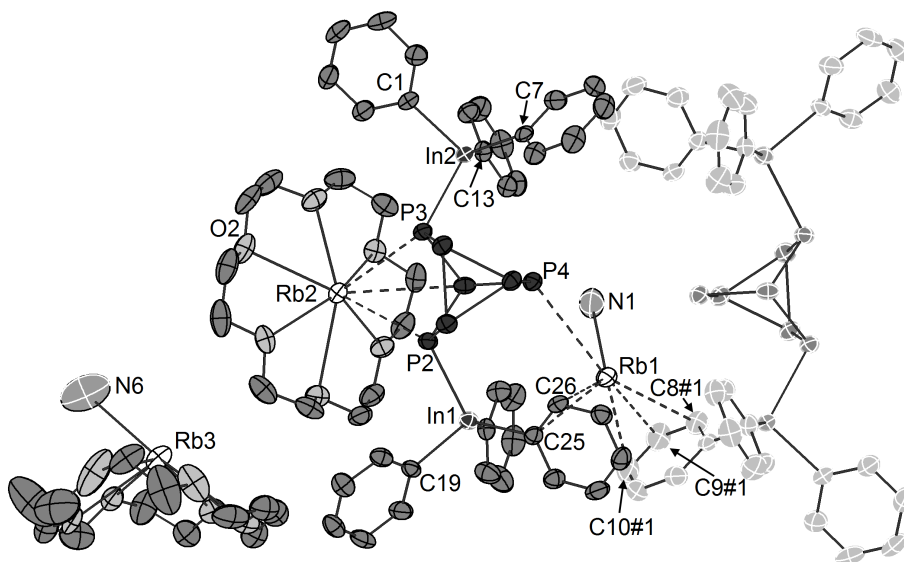


Abb. 7.13 – Ein Ausschnitt aus $[\text{Rb}([\text{18}]\text{Krone-6})]_2[\text{Rb}(\text{NH}_3)][\text{P}_7(\text{InPh}_3)_2] \cdot 5\text{NH}_3$. Die symmetriegenerierten Atome sind in helleren Grautönen dargestellt. Zur Übersicht wurden die H-Atome und die Kristallammoniakmoleküle entfernt. Symmetriecode: #1: $-x, -y, 1-z$. Ellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

ergeben sich Besetzungsfaktoren von ungefähr 60% und 40%. Rb3 ist aus der O-Fläche um 1.2549(1) Å mit Rb–O-Abständen von 2.9644(1) bis 3.0963(1) Å ausgelenkt. Rb4 hingegen liegt weiter im Chelatmolekül, mit einer Auslenkung von nur 1.0543(1) Å und Rb–O-Abständen von 2.9317(1) bis 3.2922(1) Å. Für die Berechnung der Auslenkungen wurden die O-Atome der jeweiligen Komponente verwendet. Die C–C-Abstände liegen in beiden Komponenten im typischen Bereich von C–C-Einfachbindungen. Lediglich der Abstand von C58–O13 erscheint mit 1.1703(1) Å etwas verkürzt. Das Ammoniakmolekül (N6) wird in den Abständen 3.2333(1) Å für Rb3–N6 und 3.1803(1) Å für Rb4–N6 koordiniert. [155]

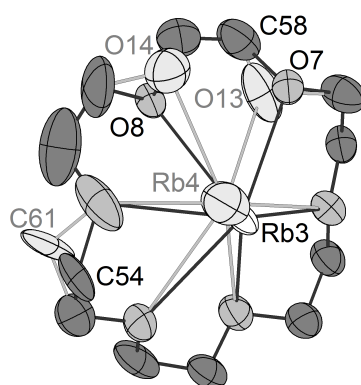


Abb. 7.14 – Der fehlgeordnete $[\text{Rb}([\text{18}]\text{Krone-6})]^+$ -Kationenkomplex mit Rb3 und Rb4. Die Atome mit kleinerem Besetzungsfaktor sind hellgrau dargestellt. Zur Übersicht wurden die H-Atome entfernt. Ellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

7.6 [Rb([18]Krone-6)]₂[As₇(InPh₂)]·4NH₃

7.6.1 Darstellung und Einkristallstrukturbestimmung

Die Verbindung entstand bei der Reaktion zwischen Rb₃As₇ (50 mg, 0.06 mmol), [18]Krone-6 (8.5 mg, 0.03 mmol), [2.2.2]crypt (6.0 mg, 0.016 mmol) und InPh₃ (22.2 mg, 0.06 mmol) in flüssigem Ammoniak. Die Datenerfassung erfolgte an einem SuperNova Einkristallröntgendiffraktometer (Mo-K_α, λ = 0.71073 Å, Eos-Detektor) von *Agilent Technologies*. Die Strukturlösung gelang mittels ShelXT in der Raumgruppe *P*2₁/*n* und die Verfeinerung mittels ShelXL. Als graphische Oberfläche wurde OLEX² verwendet. Übersehene Symmetrieelemente und Verzwilligungen konnten mit Hilfe der Software PLATON ausgeschlossen werden. Die H-Atome wurden mittels des AFIX23-(CH₂), AFIX137-(NH₃) oder des AFIX43-Befehls (CH) konstruiert und mittels Reitermodell verfeinert. Die H-Atome der Kristallammoniakmoleküle konnten nicht in der Differenzfourierkarte gefunden werden.

Tab. 7.12 – Daten zur Messung von [Rb([18]Krone-6)]₂[As₇(InPh₂)]·4NH₃.

Kristallographische Daten			
Summenformel	C ₃₆ H ₆₁ InAs ₇ Rb ₂ N ₄ O ₁₂	molare Masse [g/mol]	1527.89
Kristallsystem	monoklin	Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>
Elementarzelle	<i>a</i> = 12.3367(14) Å <i>b</i> = 17.1311(10) Å <i>c</i> = 26.402(2) Å	<i>α</i> = 90° <i>β</i> = 94.549(9)° <i>γ</i> = 90°	
Volumen [Å ³]	5562.3(8)	<i>Z</i> , <i>ρ</i> [g/cm ³]	4, 1.825
<i>μ</i> [mm ⁻¹]	6.348	F(000)	2924.0
Kristallgröße [mm]	0.045 × 0.109 × 0.224	Kristallfarbe	gelb
Temperatur [K]	123.0(2)	Messgerät	SuperNova
Röntgenquelle, λ [Å]	Mo-K _α , 0.71073	2θ-Bereich [°]	6.07–51.36
<i>hkl</i> -Bereich	–15 ≤ <i>h</i> ≤ 15 –20 ≤ <i>k</i> ≤ 20 –32 ≤ <i>l</i> ≤ 32		
Refl. alle / abhäng.	50575 / 10546	Absorptionskorrektur	Gauß
Daten / Restr. / Par.	10546/0/514	<i>R</i> _{int}	27.48 %
<i>R</i> ₁ , <i>ωR</i> ₂ [<i>F</i> ² > 2σ(<i>F</i> ²)]	8.67 %, 15.11 %	Compl.	100 %
<i>R</i> ₁ , <i>ωR</i> ₂ (alle Daten)	20.92 %, 19.80 %	GooF	0.983
Δ <i>ρ</i> _{max/min} [e·Å ⁻³]	1.20 / –1.11		

7.6.2 Strukturbeschreibung

$[\text{Rb}([\text{18}]\text{Krone-6})]_2\text{As}_7(\text{InPh}_2) \cdot 4\text{NH}_3$ kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$ und enthält in der asymmetrischen Einheit einen As_7^{3-} -Käfig, eine $[\text{InPh}_2]^+$ -Einheit, zwei $[\text{Rb}([\text{18}]\text{Krone-6})]^+$ -Kationenkomplexe und vier Ammoniakmoleküle. Das Anion

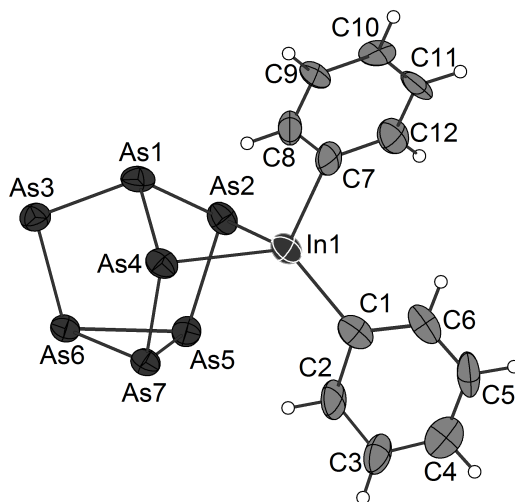


Abb. 7.15 – Die anionische Einheit $[\text{As}_7(\text{InPh}_2)]^{2-}$ in $[\text{Rb}([\text{18}]\text{Krone-6})]_2[\text{As}_7(\text{InPh}_2)] \cdot 4\text{NH}_3$. Ellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

setzt sich formal aus dem dreifach negativ geladenen As_7 -Käfig, sowie der einfach positiven InPh_2 -Einheit zusammen und erhält dadurch eine Gesamtladung von -2 (siehe Abb. 7.15). Ausgewählte Abstände und Winkel sind in Tabelle 7.13 aufgelistet. Die $\text{As}-\text{As}$ -Abstände reichen von 2.3685(1) bis 2.4929(3) Å und stimmen mit der Literatur überein. [147]. Die η^2 -artige Koordination der $[\text{InPh}_2]^+$ -Einheit erfolgt an den zwei-

Tab. 7.13 – Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°] in $[\text{As}_7(\text{InPh}_2)]^{2-}$.

Atome	Wert	Atome	Wert
As1–As2	2.4367(3)	As1–As3	2.3800(2)
As2–As5	2.4091(1)	As3–As6	2.3685(1)
As5–As7	2.4758(2)	As6–As7	2.4929(3)
As2–In1	2.6960(3)	As4–In1	2.7037(3)
In1–C1	2.1939(1)	In1–C7	2.2721(1)
C1–C6	1.4017(2)	C7–C12	1.3888(2)
C1–In1–C7	114.298(2)	As2–In1–As4	83.733(4)
As2–In1–C1	113.875(4)	As2–In1–C7	113.449(3)
As4–In1–C1	122.412(3)	As4–In1–C7	105.498(4)

bindigen Käfigatomen As2 und As4 in den Abständen 2.6960(3) Å und 2.7037(3) Å, sodass sich eine verzerrt tetraedrische Umgebung ergibt. [34,158,159] Die Gesamtladung wird von zwei η^4 -artig koordinierten $[\text{Rb}([18]\text{Krone-6})]^+$ -Kationenkomplexen kompensiert (siehe Abb. 7.16). Die Rb–As-Abstände reichen von 3.5189(4) bis 3.8893(3) Å und stimmen, wie die C–C-Abstände im Chelatmolekül mit der Literatur überein. [147] Rb1 ist aus der O-Fläche des Chelatmoleküls um 1.0024(1) Å mit Rb–O-Abständen von 2.9024(2) bis 3.0600(3) Å ausgelenkt. Zusätzlich koordiniert an das Rb1-Atom das Am-

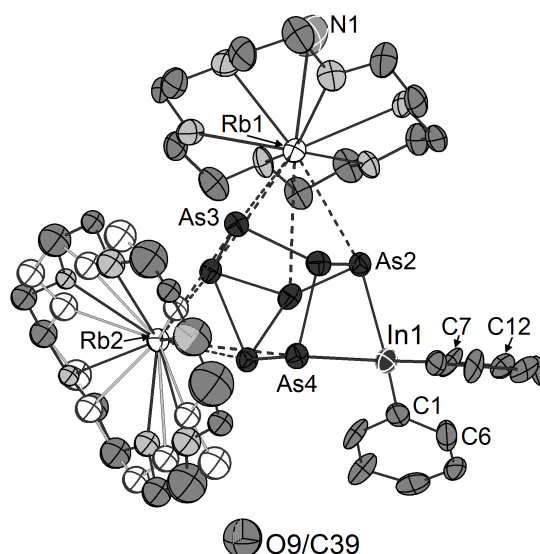


Abb. 7.16 – Die asymmetrische Einheit in $[\text{Rb}([18]\text{Krone-6})]_2[\text{As}_7(\text{InPh}_2)] \cdot 4\text{NH}_3$. Die Atome der zweiten Komponente sind weiß dargestellt. Zur Übersicht wurden die H-Atome und die Kristallammoniakmoleküle entfernt. Ellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

moniakmolekül mit N1 im Abstand von 3.2927(3) Å. Das zweite Chelatmolekül weist eine Rotationsfehlordnung auf, die durch Anwenden des *mSplit*-Befehls auf alle O- und einige C-Atome, sowie des *EXYZ*-Befehls auf ein C/O-Atom, gelöst wurde. Die Besetzung liegt bei 50% je Komponente. Die nur moderate Qualität des Kristalls, und damit des Datensatzes, ließ keine anisotrope Verfeinerung des Chelatmoleküls zu, weshalb auf eine Analyse der Abstände und Winkel verzichtet wurde.

7.7 [Cs([18]Krone-6)]₃[P₇(CdPh₂)]·C₆H₆·3NH₃

7.7.1 Darstellung und Einkristallstrukturbestimmung

Die Verbindung konnte aus dem Reaktionsansatz mit Cs₃P₇ (110 mg, 0.18 mmol), [18]Krone-6 (141 mg, 0.54 mmol), und CdPh₂ (48 mg, 0.18 mmol) in flüssigem Ammoniak isoliert werden. Die Datenerfassung erfolgte an einem Gemini ultra Einkristallröntgendiffraktometer (Mo-K_α, λ = 0.71073 Å, Atlas-Detektor) von *Oxford Diffraction*. Die Strukturlösung gelang mittels ShelXT in der Raumgruppe *P* $\bar{1}$ und die Verfeinerung mittels ShelXL. Als graphische Oberfläche wurde OLEX² verwendet. Übersehene Symmetrieelemente und Verzwilligungen konnten mit Hilfe der Software PLATON ausgeschlossen werden. Die H-Atome wurden mittels des AFIX23- (CH₂), AFIX137- (NH₃) oder des AFIX43-Befehls (CH) konstruiert und mittels Reitermodell verfeinert. Die H-Atome der Kristallammoniakmoleküle konnten nicht in der Differenzfourierkarte gefunden werden.

Tab. 7.14 – Daten zur Messung von [Cs([18]Krone-6)]₃[P₇(CdPh₂)]·C₆H₆·3NH₃.

Kristallographische Daten			
Summenformel	C ₄₅ H ₇₉ CdP ₇ Cs ₃ N ₃ O ₁₅	molare Masse [g/mol]	1630.03
Kristallsystem	triklin	Raumgruppe	<i>P</i> $\bar{1}$
Elementarzelle	<i>a</i> = 10.0131(6) Å <i>b</i> = 16.8700(9) Å <i>c</i> = 20.0299(13) Å	<i>α</i> = 100.186(5)° <i>β</i> = 94.698(5)° <i>γ</i> = 98.213(4)°	
Volumen [Å ³]	3276.0(3)	<i>Z</i> , <i>ρ</i> [g/cm ³]	2, 1.652
<i>μ</i> [mm ⁻¹]	2.204	F(000)	1616.0
Kristallgröße [mm]	0.100×0.106×0.683	Kristallfarbe	farblos
Temperatur [K]	123.0(2)	Messgerät	Gemini ultra
Röntgenquelle, $\bar{\lambda}$ [Å]	Mo-K _α , 0.71073	2 <i>θ</i> -Bereich [°]	6.85–51.36
<i>hkl</i> -Bereich	–12 ≤ <i>h</i> ≤ 12 –20 ≤ <i>k</i> ≤ 20 –24 ≤ <i>l</i> ≤ 24		
Refl. alle / abhäng.	39455 / 12427	Absorptionskorrektur	C.& R.
Daten / Restr. / Par.	12427/0/669	<i>R</i> _{int}	6.29 %
<i>R</i> ₁ , <i>ωR</i> ₂ [<i>F</i> ² > 2 <i>σ</i> (<i>F</i> ²)]	4.39 %, 9.94 %	Compl.	100 %
<i>R</i> ₁ , <i>ωR</i> ₂ (alle Daten)	7.22 %, 12.76 %	GooF	1.063
Δ <i>ρ</i> _{max/min} [e·Å ⁻³]	2.04 / –1.06		

7.7.2 Strukturbeschreibung

$[\text{Cs}([\text{18}]\text{Krone-6})]_3[\text{P}_7(\text{CdPh}_2)] \cdot \text{C}_6\text{H}_6 \cdot 3\text{NH}_3$ kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ und umfasst in der asymmetrischen Einheit einen P_7^{3-} -Käfig, ein CdPh_2 -Metallorganyl, zweieinhalb $[\text{Cs}([\text{18}]\text{Krone-6})]^+$ -Kationenkomplexe, ein halbes Benzol- und drei Am-

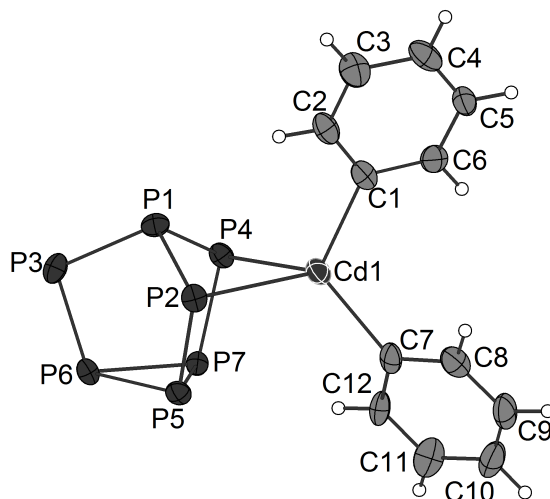


Abb. 7.17 – Die anionische Einheit $[\text{P}_7(\text{CdPh}_2)]^{3-}$ in $[\text{Cs}([\text{18}]\text{Krone-6})]_3[\text{P}_7(\text{CdPh}_2)] \cdot \text{C}_6\text{H}_6 \cdot 3\text{NH}_3$. Ellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

moniakmoleküle. Die anionische Einheit setzt sich aus einem Nortricyclan-ähnlichen P_7 -Käfig und einer CdPh_2 -Einheit zusammen (siehe Abb. 7.17). Ausgewählte Abstände und Winkel sind in Tabelle 7.15 aufgelistet. Die P–P-Abstände im Käfig reichen von 2.1313(1) bis 2.2654(1) Å und stimmen mit Werten aus der Literatur überein. [155,156] Die P-Atome P2 und P4 koordinieren η^2 -artig an das Metallorganyl in den Abständen

Tab. 7.15 – Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°] in $[\text{P}_7(\text{CdPh}_2)]^{3-}$.

Atome	Wert	Atome	Wert
P1–P2	2.2009(1)	P1–P3	2.1747(1)
P2–P5	2.1559(1)	P3–P6	2.1313(1)
P5–P7	2.2627(1)	P6–P7	2.2654(1)
P2–Cd1	2.7272(1)	P4–Cd1	2.7424(2)
Cd1–C1	2.2271(1)	Cd1–C7	2.2316(1)
C1–C6	1.3954(1)	C7–C12	1.4107(1)
C1–Cd1–C7	116.801(5)	P2–Cd1–P4	75.031(4)
P2–Cd1–C1	110.161(5)	P2–Cd1–C7	119.821(6)
P4–Cd1–C1	116.437(5)	P4–Cd1–C7	111.971(6)

2.7272(1) und 2.7424(2) Å, sodass sich eine verzerrt tetraedrische Umgebung für das Cd-Atom ergibt. [25, 34] Die drei negativen Ladungen werden formal den drei zweibindigen P-Atomen zugesprochen und durch drei $[\text{Cs}([18]\text{Krone-6})]^+$ -Kationenkomplexe kompensiert, von denen zwei vollständig und einer zur Hälfte in der asymmetrischen Einheit vorliegt (siehe Abb. 7.18). Cs1 ist aus der O-Fläche des Chelatmoleküls um

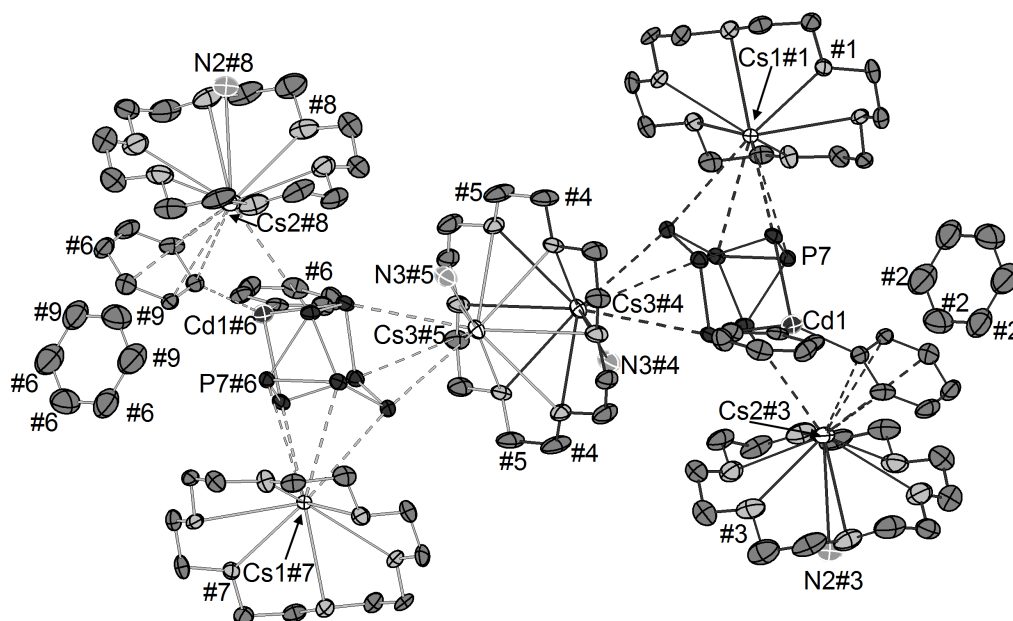


Abb. 7.18 – Ein Ausschnitt aus $[\text{Cs}([18]\text{Krone-6})]_3[\text{P}_7(\text{CdPh}_2)] \cdot \text{C}_6\text{H}_6 \cdot 3\text{NH}_3$. Zur Übersicht wurden die H-Atome entfernt. Symmetriecodes: #1: 1-x, -y, 1-z; #2: 1-x, 1-y, 1-z; #3: 2-x, 1-y, 1-z; #4: 2-x, -y, 1-z; #5: 1+x, y, z; #6: 3-x, -y, 1-z; #7: 2+x, y, z; #8: 1+x, -1+y, z; #9: 2+x, -1+y, z. Ellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

1.4310(1) Å ausgelenkt und weist Cs–O-Abstände von 3.0433(2) bis 3.3022(2) auf. [17] Es koordiniert η^4 -artig zwei zweibindige und zwei basale P-Atome des Käfigs in den Abständen 3.5353(2) Å für Cs1–P6, 3.6435(2) Å für Cs1–P7, 3.6576(3) Å für Cs1–P3 und 3.8968(3) Å für Cs1–P4. [160] Cs2 zeigt eine Auslenkung von 1.5989(1) Å und Cs–O-Abstände von 3.1133(2) bis 3.4032(2) Å. Es koordiniert η^1 -artig das P5-Atom im Abstand von 3.7997(2) Å und über eine η^4 -Koordination den Phenylligand des CdPh_2 -Fragments. Die Cs–C Abstände reichen von 3.5425(2) bis 3.8704(2) Å. Zusätzlich wird die Koordinationssphäre durch ein Ammoniakmolekül (N2) im Abstand von 3.7506(2) Å abgesättigt. Cs3 koordiniert η^3 -artig zwei zweibindige und das apikale P-Atom des Käfigs. Die Abstände sind 3.5507(2) Å für Cs3–P3, 3.7086(2) Å für Cs3–P1 und 3.7575(2) Å für Cs3–P3. Die Auslenkung liegt hier bei 1.8579(1) Å mit

Cs–O-Abständen von 3.1843(2) bis 3.4604(2) Å. Auch bei diesem Cs-Atom wird die Koordinationssphäre durch ein Ammoniakmolekül (N3) im Abstand von 3.0997(2) Å abgesättigt. Das Chelatmolekül wird durch das einzige in der Raumgruppe vorkommende Symmetrielement, das Inversionszentrum, vervollständigt. Es ergibt sich ein [18]Krone-6-Molekül, welches zwei Cs-Atome koordiniert. Ebenfalls symmetriegeneriert liegt das Benzolmolekül vor, das aus drei unabhängigen C-Atomen gebildet wird. Die C–C-Abstände liegen mit durchschnittlich 1.43 Å im typischen Bereich für aromatische Bindungen (siehe [1], Seite 1301)

7.8 [Rb([18]Krone-6)]₃[As₇(ZnPh₂)]·12NH₃

7.8.1 Darstellung und Einkristallstrukturbestimmung

Die Verbindung wurde aus einer von *T. Grassl* durchgeführten Reaktion zwischen Rb₃As₇ (110 mg, 0.14 mmol), [18]Krone-6 (111.7 mg, 0.42 mmol) und ZnPh₂ (30.9 mg, 0.14 mmol) in flüssigem Ammoniak isoliert. Die Datenerfassung erfolgte an einem Gemini ultra Einkristallröntgendiffraktometer (Mo-K_α, λ = 0.71073 Å, Atlas-Detektor) von *Oxford Diffraction*. Die Strukturlösung gelang mittels ShelXT in der Raumgruppe *P* $\bar{1}$ und die Verfeinerung mittels ShelXL. Als graphische Oberfläche wurde OLEX² verwendet. Übersehene Symmetrieelemente und Verzwilligungen konnten mit Hilfe der Software PLATON ausgeschlossen werden. Die H-Atome wurden mittels des AFIX23-(CH₂), AFIX137-(NH₃) oder des AFIX43-Befehls (CH) konstruiert und mittels Reitermodell verfeinert. Die H-Atome der Kristallammoniakmoleküle konnten nicht in der Differenzfourierkarte gefunden werden.

Tab. 7.16 – Daten zur Messung von [Rb([18]Krone-6)]₃[As₇(ZnPh₂)]·12NH₃.

Kristallographische Daten			
Summenformel	C ₄₈ H ₈₅ ZnAs ₇ Rb ₃ N ₁₂ O ₁₈	molare Masse [g/mol]	1964.49
Kristallsystem	triklin	Raumgruppe	<i>P</i> $\bar{1}$
Elementarzelle	<i>a</i> = 14.2602(5) Å <i>b</i> = 14.8134(5) Å <i>c</i> = 21.4157(8) Å	<i>α</i> = 98.999(3)° <i>β</i> = 104.007(3)° <i>γ</i> = 104.986(3)°	
Volumen [Å ³]	4122(3)	<i>Z</i> , <i>ρ</i> [g/cm ³]	2, 1.583
<i>μ</i> [mm ⁻¹]	4.906	F(000)	1946.0
Kristallgröße [mm]	0.100 × 0.106 × 0.683	Kristallfarbe	gelb
Temperatur [K]	123.0(2)	Messgerät	Gemini ultra
Röntgenquelle, <i>λ</i> [Å]	Mo-K _α , 0.71073	2 <i>θ</i> -Bereich [°]	7.07–51.37
<i>hkl</i> -Bereich	–17 ≤ <i>h</i> ≤ 17 –17 ≤ <i>k</i> ≤ 18 –26 ≤ <i>l</i> ≤ 26		
Refl. alle / abhäng.	46763 / 15598	Absorptionskorrektur	C.& R.
Daten / Restr. / Par.	15598/0/803	<i>R</i> _{int}	6.63 %
<i>R</i> ₁ , <i>ωR</i> ₂ [<i>F</i> ² > 2 <i>σ</i> (<i>F</i> ²)]	4.84 %, 9.80 %	Compl.	100 %
<i>R</i> ₁ , <i>ωR</i> ₂ (alle Daten)	7.92 %, 10.92 %	GooF	1.057
Δ <i>ρ</i> _{max/min} [e·Å ⁻³]	1.05 / –0.81		

7.8.2 Strukturbeschreibung

Die Verbindung kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ und enthält in der asymmetrischen Einheit einen As_7^{3-} -Käfig, ein ZnPh_2 , drei $[\text{Rb}([\text{18}]\text{Krone-6})]^+$ -Kationen-

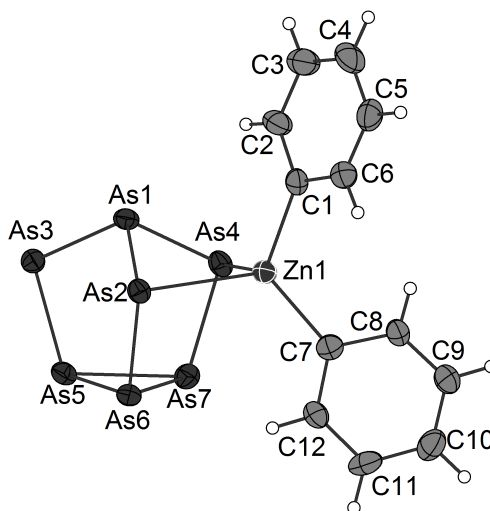


Abb. 7.19 – Die anionische Einheit $[\text{As}_7(\text{ZnPh}_2)]^{3-}$ in $[\text{Rb}([\text{18}]\text{Krone-6})]_3[\text{As}_7(\text{ZnPh}_2)] \cdot 12\text{NH}_3$. Ellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

komplexe und 12 Ammoniakmoleküle. Die anionische Einheit setzt sich aus einem Nortricyclan-ähnlichen As_7 -Käfig und dem ZnPh_2 -Molekül zusammen (siehe Abb. 7.19). Ausgewählte Abstände und Winkel finden sich in Tabelle 7.17. Die As–As-Abstände im Käfig reichen von 2.3612(1) bis 2.4890(1) Å und stimmen mit der Literatur überein. [147] Zwei zweibindige As-Atome koordinieren an das ZnPh_2 in den Abständen 2.6468(1) Å für As2–Zn1 und 2.6032(1) Å für As4–Zn1. [25] Es ergibt sich somit

Tab. 7.17 – Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°] in $[\text{As}_7(\text{ZnPh}_2)]^{3-}$.

Atome	Wert	Atome	Wert
As1–As2	2.4155(1)	As1–As3	2.3880(1)
As3–As5	2.3612(1)	As2–As6	2.3796(1)
As5–As7	2.4890(1)	As6–As7	2.4656(1)
As2–Zn1	2.6468(1)	As4–Zn1	2.6032(2)
Zn1–C1	2.0403(1)	Zn1–C7	2.0283(1)
C1–C6	1.4059(1)	C7–C12	1.3983(1)
C1–Zn1–C7	115.553(3)	As2–Zn1–As4	84.682(2)
As2–Zn1–C1	111.249(3)	As2–Zn1–C7	119.316(3)
As4–Zn1–C1	109.944(2)	As4–Zn1–C7	111.866(3)

für Zn1 eine verzerrt tetraedrische Umgebung. [25] Durch drei $[\text{Rb}([18]\text{Krone-6})]^+$ -Komplexe wird die Gesamtladung des Anions neutralisiert. Rb1 ist aus der O-Fläche um $1.2294(1) \text{ \AA}$ ausgelenkt und zeigt Rb–O-Abstände von $2.9467(1)$ bis $3.1610(1) \text{ \AA}$. [147] Der As_7 -Käfig koordiniert η^4 -artig an das Kation, wobei die Rb–As-Abstände von $3.4563(1)$ bis $3.8000(2) \text{ \AA}$ reichen. Die Koordinationssphäre des Rb1 wird durch ein Ammoniakmolekül (N1) im Abstand von $3.2555(2) \text{ \AA}$ abgesättigt. Die gleiche Situation ergibt sich für die kationische Einheit mit Rb2, wobei die Auslenkung aus dem Chelatmolekül $1.1740(1) \text{ \AA}$ beträgt und die Rb–O-Abstände zwischen $2.9369(1)$ und $3.1726(1) \text{ \AA}$ liegen. Die Rb–As-Abstände der η^4 -Koordination reichen von $3.5036(1)$ bis $4.2839(2) \text{ \AA}$, der Rb2–N2-Abstand beträgt $3.4023(2) \text{ \AA}$. Die Koordinationssphäre des Rb3-Kations im $[\text{Rb}([18]\text{Krone-6})]^+$ -Komplex wird durch Kontakte zu einem Phenyl-ligand des ZnPh_2 -Moleküls abgesättigt (siehe Abb. 7.20). Die Rb–C-Abstände dieser η^6 -Koordination reichen von $3.2574(1)$ bis $3.4967(2) \text{ \AA}$.

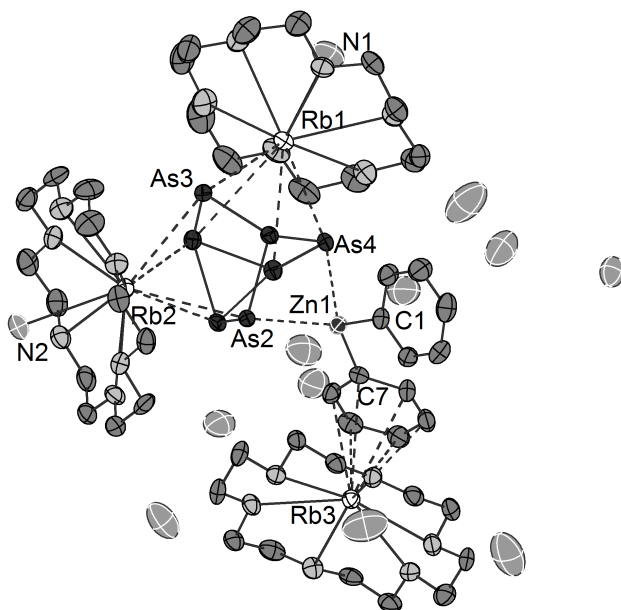


Abb. 7.20 – Die asymmetrische Einheit in $[\text{Rb}([18]\text{Krone-6})]_3[\text{As}_7(\text{ZnPh}_2)] \cdot 12\text{NH}_3$. Zur Übersicht wurden die H-Atome entfernt. Ellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

7.9 $[K([18]\text{Krone-6})]_4[P_{14}\text{Au}_2]\cdot 12\text{NH}_3$

7.9.1 Darstellung und Einkristallstrukturbestimmung

Die Verbindung konnte aus einem Reaktionsansatz mit K_3P_7 (50 mg, 0.15 mmol), $[18]\text{Krone-6}$ (118.7 mg, 0.45 mmol), und AuPPh_3Cl (74 mg, 0.15 mmol) in flüssigem Ammoniak isoliert werden. Die Datenerfassung erfolgte an einem SuperNova Einkristallröntgendiffraktometer (Mo- K_α , $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$, Eos-Detektor) von *Agilent Technologies*. Die Strukturlösung gelang mittels ShelXT in der Raumgruppe *Pbca* und die Verfeinerung mittels ShelXL. Als graphische Oberfläche wurde OLEX² verwendet. Übersehene Symmetrieelemente und Verzwilligungen konnten mit Hilfe der Software PLATON ausgeschlossen werden. Die H-Atome wurden in logischen Abständen mittels des AFIX23- (CH_2), AFIX137- (NH_3) oder des AFIX43-Befehls (CH) konstruiert und mittels Reitermodell verfeinert. Die H-Atome der Kristallammoniakmoleküle wurden nicht in der Differenzfourierkarte gefunden.

Tab. 7.18 – Daten zur Messung und Verfeinerung von $[K([18]\text{Krone-6})]_4[P_{14}\text{Au}_2]\cdot 12\text{NH}_3$.

Kristallographische Daten			
Summenformel	$\text{C}_{48}\text{H}_{108}\text{Au}_2\text{P}_{14}$ $\text{K}_4\text{N}_{12}\text{O}_{24}$	molare Masse [g/mol]	2221.37
Kristallsystem	orthorhombisch	Raumgruppe	<i>Pbca</i>
Elementarzelle	$a = 13.98330(10) \text{ \AA}$ $b = 22.3521(2) \text{ \AA}$ $c = 30.1856(3) \text{ \AA}$	$\alpha = 90^\circ$ $\beta = 90^\circ$ $\gamma = 90^\circ$	
Volumen [\AA^3]	9434.69(14)	Z, ρ [g/cm^3]	4, 1.564
μ [mm^{-1}]	3.586	F(000)	4464.0
Kristallgröße [mm]	$0.091 \times 0.100 \times 0.172$	Kristallfarbe	orangerot
Temperatur [K]	123.0(2)	Messgerät	SuperNova
Röntgenquelle, $\bar{\lambda}$ [\AA]	Mo- K_α , 0.71073	2θ -Bereich [$^\circ$]	6.51–58.26
hkl -Bereich	$-19 \leq h \leq 19$ $-30 \leq k \leq 30$ $-41 \leq l \leq 41$		
Refl. alle / abhäng.	172736 / 12676	Absorptionskorrektur	Gauß
Daten / Restr. / Par.	12676/0/471	R_{int}	6.28 %
$R_1, \omega R_2$ [$F^2 > 2\sigma(F^2)$]	4.61 %, 10.48 %	Compl.	100 %
$R_1, \omega R_2$ (alle Daten)	6.61 %, 11.37 %	GooF	1.037
$\Delta\rho_{\text{max/min}}$ [$\text{e}\cdot\text{\AA}^{-3}$]	2.23 / -0.74		

7.9.2 Strukturbeschreibung

Die Verbindung kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe $Pbca$ und umfasst in der asymmetrischen Einheit eine halbe Formeleinheit, also sieben P-Atome, ein Au-Atom, zwei $[K([18]\text{Krone-6})]^+$ -Kationenkomplexe und sechs Ammoniakmoleküle. Die anionische Einheit wird durch Punktspiegelung vervollständigt und setzt

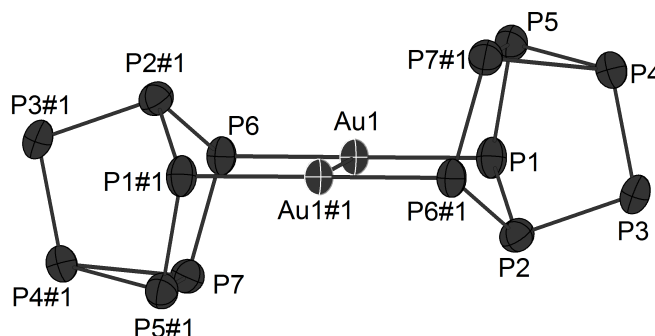


Abb. 7.21 – Die anionische Einheit $[P_{14}Au_2]^{4-}$ in $[K([18]\text{Krone-6})]_4[P_{14}Au_2] \cdot 12NH_3$. Symmetriecode: #1: $-x, 1-y, 1-z$. Ellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

sich aus zwei P_7 -Käfigen und zwei dazwischenliegenden Au-Atomen zusammen (siehe Abb. 7.21). Ausgewählte Abstände und Winkel sind in Tabelle 7.19 aufgelistet. Die P–P-Abstände in den zwei Nortricyclan-ähnlichen Käfigen reichen von 2.1393(1) bis 2.2741(1) Å und stimmen mit Werten aus der Literatur überein. [155] Jedes Au-Atom ist von einem weiteren Au-Atom und zwei P-Atomen umgeben. Eine ähnliche Verbindung, in der das gleiche Motiv, allerdings mit zwei protonierten P_7 -Käfigen, vorliegt, ist das $[K([2.2.2]\text{crypt})]_2[Au_2(HP_7)_2]$. [146] Die darin beschriebenen Au–Au- und P–Au-Abstände stehen in Einklang mit den hier aufgelisteten. Jedem der beiden Au-Atome wird eine positive Ladung zugesprochen, sodass sich für das Anion mit zwei

Tab. 7.19 – Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°] in $[P_{14}Au_2]^{4-}$.

Atome	Wert	Atome	Wert
P2–P6#1	2.1971(1)	P2–P3	2.1605(1)
P6–P7	2.1393(1)	P3–P4	2.1532(1)
P7–P5#1	2.2274(1)	P7–P4#1	2.2551(1)
P1–P5	2.1641(1)	Au1–P1	2.3403(2)
Au1–P6	2.3404(1)	Au1–Au1#1	3.065(1)
P6–Au1–P1	170.74(1)	P6–Au1–Au1#1	94.65(1)
P1–Au1–Au1#1	94.57(1)	Au1–P1–P2	106.717(1)

dreifach negativ geladenen P_7^{3-} -Käfigen eine Gesamtladung von -4 ergibt. Diese wird durch vier $[K([18]\text{Krone-6})]^+$ -Kationenkomplexe, von denen je zwei symmetrieeunabhängig sind, kompensiert (siehe Abb. 7.22). K1 ist aus der O-Fläche des Chelatmoleküls um $0.8903(1)$ Å, mit K–O-Abständen von $2.7992(1)$ bis $3.1087(1)$ Å, ausgelenkt. Die Koordination des Anions erfolgt η^4 -artig über zwei zweibindige und zwei basale P-Atome. Die K–P-Abstände liegen im Bereich von $3.4253(1)$ bis $3.6455(1)$ Å. K2 ist nur um $0.0818(1)$ Å aus der O-Fläche ausgelenkt und zeigt daher kürzere K–O-Abstände. Sie reichen von $2.7499(1)$ bis $2.8235(1)$ Å. Die Koordinationssphäre von K2 wird durch zwei Ammoniakmoleküle in den Abständen $2.8905(1)$ Å für K2–N1 und $2.9292(1)$ Å für K2–N2 abgesättigt.

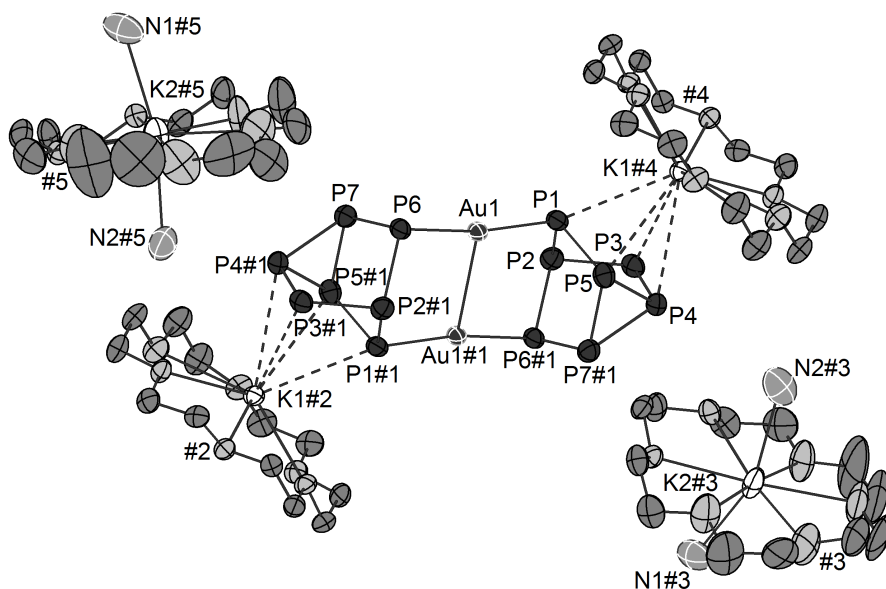


Abb. 7.22 – Die logische Einheit in $[K([18]\text{Krone-6})]_4[P_{14}\text{Au}_2] \cdot 12\text{NH}_3$. Zur Übersicht wurden die H-Atome und die Kristallammoniakmoleküle entfernt. Symmetriecodes: #1: $-x, 1-y, 1-z$; #2: $0.5-x, -0.5+y, z$; #3: $1-x, 1-y, 1-z$; #4: $-0.5+x, 1.5-y, 1-z$; #5: $-0.5+x, y, 0.5-z$. Ellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

7.10 [K([18]Krone-6)]₄[As₁₄Au₂]₄·12NH₃

7.10.1 Darstellung und Einkristallstrukturbestimmung

Die Verbindung wurde aus dem Reaktionsansatz mit K₃As₇ (50 mg, 0.08 mmol), [18]Krone-6 (61.8 mg, 0.23 mmol), und AuPPh₃Cl (38 mg, 0.08 mmol) in flüssigem Ammoniak isoliert werden. Die Datenerfassung erfolgte an einem SuperNova Einkristallröntgendiffraktometer (Cu-K_α, λ = 1.54184 Å, Atlas-Detektor) von *Agilent Technologies*. Die Strukturlösung gelang mittels ShelXT in der Raumgruppe $P\bar{1}$ und die Verfeinerung mittels ShelXL. Als graphische Oberfläche wurde OLEX² verwendet. Übersehene Symmetrieelemente und Verzwilligungen konnten mit Hilfe der Software PLATON ausgeschlossen werden. Die H-Atome wurden mittels des AFIX23- (CH₂) oder AFIX137-Befehls (NH₃) konstruiert und mittels Reitermodell verfeinert. Die H-Atome der Kristallammoniakmoleküle konnten nicht in der Differenzfourierkarte lokalisiert werden.

Tab. 7.20 – Daten zur Messung und Verfeinerung von [K([18]Krone-6)]₄[As₁₄Au₂]₄·12NH₃.

Kristallographische Daten			
Summenformel	C ₄₈ H ₁₀₂ Au ₂ As ₁₄ K ₄ N ₁₅ O ₂₄	molare Masse [g/mol]	2872.65
Kristallsystem	triklin	Raumgruppe	$P\bar{1}$
Elementarzelle	$a = 11.7192(5)$ Å $b = 17.3788(7)$ Å $c = 26.6740(12)$ Å	$\alpha = 89.850(3)^\circ$ $\beta = 77.500(4)^\circ$ $\gamma = 74.750(4)^\circ$	
Volumen [Å ³]	5108.5(4)	Z, ρ [g/cm ³]	2, 1.868
μ [mm ⁻¹]	12.361	F(000)	2766.0
Kristallgröße [mm]	0.064 × 0.121 × 0.166	Kristallfarbe	lila
Temperatur [K]	123.0(2)	Messgerät	SuperNova
Röntgenquelle, λ [Å]	Cu-K _α , 1.54184	2θ-Bereich [°]	6.8–122.34
hkl-Bereich	$-13 \leq h \leq 13$ $-19 \leq k \leq 19$ $-30 \leq l \leq 22$		
Refl. alle / abhäng.	33418 / 15538	Absorptionskorrektur	Gauß
Daten / Restr. / Par.	15538/216/1044	R _{int}	8.16 %
R ₁ , ωR ₂ [$F^2 > 2\sigma(F^2)$]	8.46 %, 22.43 %	Compl.	99 %
R ₁ , ωR ₂ (alle Daten)	10.68 %, 24.13 %	GooF	1.053
Δρ _{max/min} [e·Å ⁻³]	3.60 / -1.93		

7.10.2 Strukturbeschreibung

$[K([18]\text{Krone-6})]_4[\text{As}_{14}\text{Au}_2]\cdot 12\text{NH}_3$ kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ und enthält in der asymmetrischen Einheit das Anion $[\text{As}_{14}\text{Au}_2]^{4-}$, vier $[K([18]\text{Krone-6})]^+$ -Kationenkomplexe, vier koordinierte und elf Kristallammoniakmoleküle. Die anionische

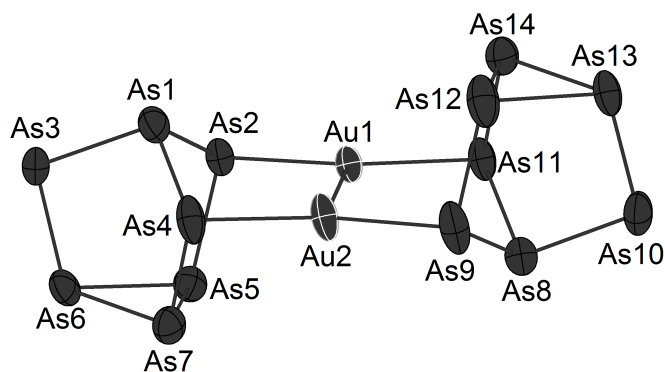


Abb. 7.23 – Die anionische Einheit $[\text{As}_{14}\text{Au}_2]^{4-}$ in $[K([18]\text{Krone-6})]_4[\text{As}_{14}\text{Au}_2]\cdot 12\text{NH}_3$. Ellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Einheit setzt sich aus zwei Nortricyclan-ähnlichen As_7^{3-} -Käfigen zusammen, die über zwei Au-Atome verknüpft sind (siehe Abb. 7.23). Ausgewählte Abstände und Winkel können in Tabelle 7.21 eingesehen werden. Der Au–Au-Abstand stimmt mit dem entsprechenden im $[\text{Au}_2(\text{HP}_7)_2]^{2-}$ im überein. [146] Innerhalb der Käfige reichen die As–As-Abstände von 2.3607(1) bis 2.4750(1) Å. [147] Jedes Au-Atom ist von zwei As-Atomen in Abständen von 2.4335(1) bis 2.4528(1) Å, sowie einem weiteren Au-Atom im Abstand von 3.0427(1) Å umgeben. Die Koordination der Käfige über die As–Au–As-Achsen erfolgt dabei annähernd linear und entlang der As–Au–Au-Atome fast rechtwinklig. [36] Die Gesamtladung der anionischen Einheit von -4 kann damit erklärt werden, dass die Käfige jeweils eine dreifach negative Ladung und jedes Au-Atom eine posi-

Tab. 7.21 – Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°] in $[\text{As}_{14}\text{Au}_2]^{4-}$.

Atome	Wert	Atome	Wert
As1–As2	2.4080(1)	As1–As3	2.3723(1)
As2–As5	2.3904(1)	As3–As6	2.3691(1)
As5–As7	2.4609(1)	Au1–Au2	3.0427(1)
Au1–As2	2.4335(1)	Au1–As11	2.4433(2)
Au2–As4	2.4526(1)	Au2–As9	2.4528(1)
As2–Au1–As11	163.674(5)	As4–Au2–As9	162.806(5)
As2–Au1–Au2	95.223(3)	As9–Au2–Au1	95.619(3)
As11–Au1–Au2	101.102(4)	As4–Au2–As9	101.572(4)

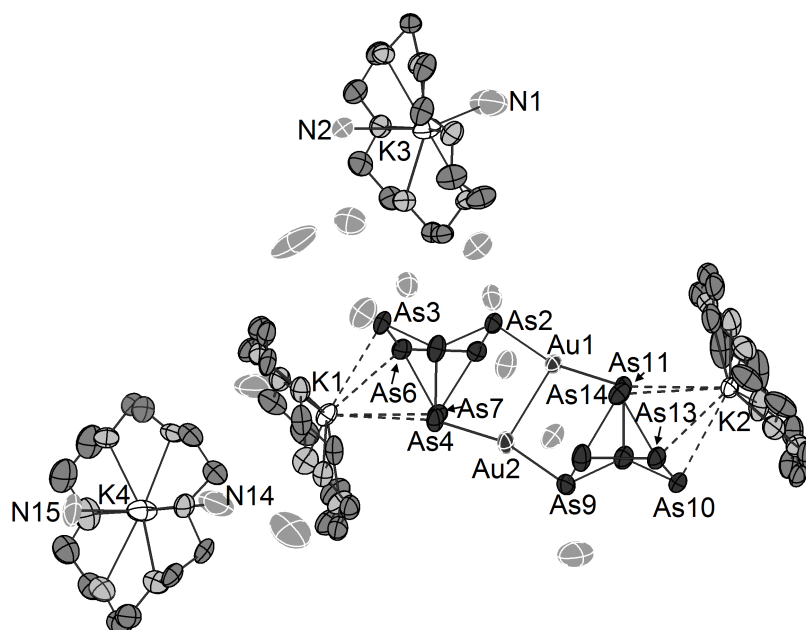


Abb. 7.24 – Die asymmetrische Einheit in $[K([18]\text{Krone-6})]_4[\text{As}_{14}\text{Au}_2] \cdot 12\text{NH}_3$. Zur Übersicht wurden die H-Atome und die fehlgeordnete Komponente entfernt. Ellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

tive trägt. Ladungsneutralität wird durch die vier $[K([18]\text{Krone-6})]^+$ -Kationenkomplexe erreicht (siehe Abb. 7.24). Die Komplexe mit K1 und K2 koordinieren dabei η^4 -artig je zwei zweibindige und zwei basale As-Atome des Anions mit K–As-Abständen von 3.5635(2) bis 3.6323(2) Å. Die Auslenkung aus dem Chelatmolekül beläuft sich bei K1 auf 0.9172(1) Å und bei K2 auf 0.8421(1) Å mit den K–O-Abständen von 2.8287(1) Å bis 3.0351(1) Å. K3 wird in einem leicht verzerrten [18]Krone-6-Molekül in den K–O-Abständen von 2.7245(1) bis 2.9019(1) Å koordiniert. Die Auslenkung ist mit 0.574(1) Å relativ gering. Die Koordinationssphäre von K3 wird durch zwei Ammoniakmoleküle in den Abständen 2.7993(1) Å für K3–N1 und 2.9399(1) Å für K3–N2 abgesättigt. Der vierte Kationenkomplex zeigt eine Fehlordnung auf, die mithilfe des *mSplit*-Befehls gelöst werden konnte (siehe Abb. 7.25). Die beiden Komponenten, mit einer Besetzung von je 50%, liegen dabei so zueinander verkippt, dass die Atome O19, C1 und C2 zu beiden Komponenten gehören, und damit zu 100% besetzt sind. K4 ist aus der O-Fläche des Chelatmoleküls um 0.3276(1) Å, K5 um 0.2753(1) Å ausgelenkt. Die K–O-Abstände liegen zwischen 2.7126(1) und 2.9043(2) Å. Beide Kationen koordinieren jeweils zwei Ammoniakmoleküle, die zu je 50% besetzt sind. Die K–N-Abstände reichen dabei von 2.7777(2) bis 3.0525(2) Å. [161]

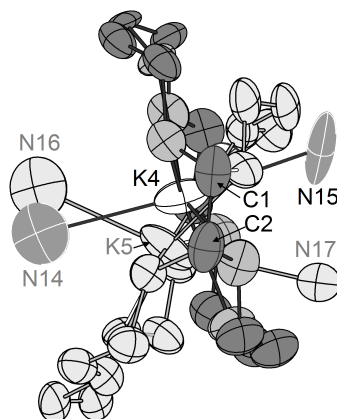


Abb. 7.25 – Der fehlgeordnete Kationenkomplex $[K([18]\text{Krone-6})]^+$ mit den Kationen K4 und K5. Die Atome, die zum Chelatmolekül um K5 gehören sind hellgrau eingezeichnet. Ellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

7.11 Zusammenfassung

Aus Umsetzungen der Gruppe 15 Zintlphasen mit der allgemeinen Summenformel A_3E_7 ($A = K, Rb, Cs$; $E = P, As, Sb$) sowie der nominellen Phase $NaSnBi_3$ mit $ZnPh_2$, $CdPh_2$, $InPh_3$ oder $AuPPh_3Cl$ mit und ohne [18]Krone-6 oder [2.2.2]crypt in flüssigem Ammoniak konnten einige neue Verbindungen synthetisiert und in Form von Einkristallen charakterisiert werden. $[Rb([18]Krone-6)]_3[As_{15}Zn] \cdot 4NH_3$ (siehe Abschnitt 7.2, [162]) und $[Rb([2.2.2]crypt)]_4[Sb_{14}Zn] \cdot 8NH_3$ (siehe Abschnitt 7.3, [162]) ergänzen die Reihe der Verbindungen mit den $[E_{15}M]$ und $[E_{14}M]$ Motiven, welche bislang nur überschaubar in der Literatur zu finden sind. Zudem stellt $[Sb_{14}Zn]^{4-}$ das erste Antimon-Exemplar dar. In beiden Verbindungen verliert das eingesetzte Metallorganyle $ZnPh_2$ während der Reaktion beide Phenylreste. Die Ladung des Zn-Atoms wird daher formal auf +2 definiert. Die Ergebnisse der Mulliken Populationsanalysen für die beiden anionischen Einheiten $[As_{15}Zn(NH_3)]^{3-}$ und $[Sb_{14}Zn]^{4-}$ zeigen genauer, dass die positive Ladung jeweils am Zn-Atom zu finden ist, die Elektronen aber über die gesamten anionischen Einheiten, also auch über die Zn-Atome delokalisiert sind. Es werden daher nur Werte von +0.19 und +0.58 erreicht. Das $[Na([2.2.2]crypt)]_3[Bi_6Sn(ZnPh)] \cdot NH_3$ (siehe Abschnitt 7.4) enthält einen sieben-atomigen Käfig, der sowohl sechs Gruppe 15- als auch ein Gruppe 14-Atom enthält. Obwohl die anionische Komponente eine Fehlordnung aufweist, ist die η^4 -artige Koordination der einfach positiven $[ZnPh]^+$ Einheit mit drei Bi- und einem Sn-Atom eindeutig erkennbar. Die Verbindungen in Abschnitt 7.6 bis Abschnitt 7.8 beinhalten ebenfalls Metallatome, an denen noch einige oder alle Phenylreste gebunden sind. $[Rb([18]Krone-6)]_2[As_7(InPh_2)] \cdot 4NH_3$ unterscheidet sich dadurch, dass die geladene $[InPh_2]^+$ -Einheit den dreifach negativ geladenen Nortricyclan-ähnlichen Käfig koordiniert und dadurch die Gesamtladung auf -2 herabgesetzt wird. Zählt man diese $InPh_2$ -Einheit allerdings nicht zur anionischen Komponente, kann sie auch als kationische Einheit betrachtet werden, die wie die $[Rb([18]Krone-6)]^+$ -Komplexe zur Ladungsneutralität beiträgt. In den anderen genannten Verbindungen trägt das Metallatom nach der Reaktion noch zwei (Zn, Cd) bzw. drei (In) Phenylreste und somit keine Ladung. Der Ladungsausgleich erfolgt durch drei Alkalimetallkationen, die entweder [18]Krone-6-chelatisiert oder als Ammoniakate vorliegen. In diesen Verbindungen findet man außerdem direkte Wechselwirkungen zwischen den Phenylresten und den Alkalimetallkationen. Die Verbindungen mit der allgemeinen Summenformel $[K([18]Krone-6)]_4[E_{14}Au_2] \cdot 12NH_3$ ($E = P$, siehe Abschnitt 7.9; $E = As$, siehe Abschnitt 7.10) kristallisieren wider Erwarten nicht isostrukturell, zeigen aber das gleiche

$[E_{14}M_2]$ -Motiv, bei dem zwei Nortricyclan-ähnlichen Käfige über eine senkrecht dazwischenliegende Goldhantel verknüpft sind. Sie stellen die nicht-protonierten Ammoniak-Analoga zu *Goicoecheas* Verbindungen dar. [146]

8 Bismutide

Kapitelübersicht

Tab. 8.1 – Übersicht über die im Kapitel diskutierten Verbindungen.

Verbindung	
RbBi·NH ₃	Abschnitt 8.2
[Rb([2.2.2]crypt)] ₂ Bi ₂ ·5NH ₃	Abschnitt 8.3
[K([2.2.2]crypt)] ₂ Bi ₂ ·NH ₃	Abschnitt 8.4
[K([2.2.2]crypt)] ₃ [(η^3 -Bi ₃)M(CO) ₃]·10NH ₃ , <i>M</i> = Cr, M	Abschnitt 8.5
[K([2.2.2]crypt)] ₃ [Bi ₃ Cr ₂ (CO) ₆]·5NH ₃	Abschnitt 8.6
[Cs([2.2.2]crypt)] ₂ [Bi ₂ Fe ₂ (CO) ₆]·3NH ₃	Abschnitt 8.7

8.1 Einführung

Neben bekannten kationischen Bismut-Einheiten wie Bi_5^{3+} [163–165], Bi_8^{2+} [166–168], Bi_9^{5+} [169–178], Bi_6^{2+} und Bi_5^+ [125–127] gibt es auch das Forschungsgebiet der negativ geladenen Bismutverbindungen, der Bismutide. Im binären System ABi ($A =$ Alkalimetall, Details siehe [44]) zeigen die Verbindungen mit der Zusammensetzung A_3Bi die einfachste anionische Komponente, nämlich ein isoliertes, dreifach negativ geladenes Bismutanion. Sie kristallisieren entweder im Na_3As - (Fe_3Al - [179]) oder im Li_3Bi - (Cu_3P - [180])-Typ. Die ABi-Phasen, welche für Kalium, Rubidium und Caesium isotyp sind, weisen hingegen immer, analog zu den leichteren Pnictogenhomologen, das Motiv von unendlichen, eindimensionalen Bi-Ketten mit annähernder 4_1 -Symmetrie in ihrer Struktur auf. Sie kristallisieren im β -CsSb-Typ [181], welcher sich vom LiAs-Typ durch Verdoppelung der a -Achse ableiten lässt. Die Synthese von ABi ($A = \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$) gelang durch das Zusammenschmelzen der stöchiometrisch eingewogenen Elemente bei exakt durchgeführten Temperaturprogrammen. [182] Aus Lösung konnten

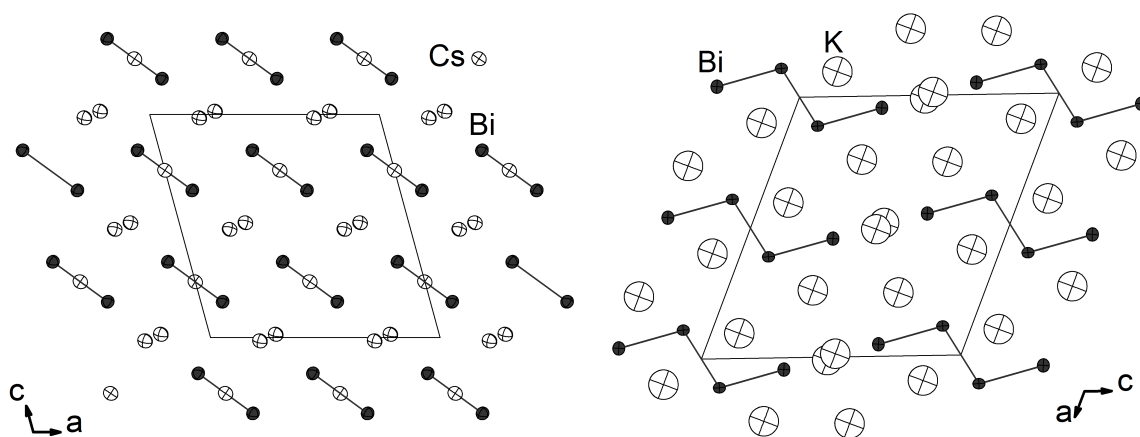


Abb. 8.1 – Die Bi_2 -Hantel im Festkörper Cs_3Bi_2 (links, [14]) und das Bi_4 -Tetramer in K_5Bi_4 (rechts, [13]).

diese eindimensionalen Ketten von der Arbeitsgruppe Korber erstmals im Jahr 2007 in der Verbindung $\text{KBi} \cdot \text{NH}_3$ kristallisiert werden. [29] Zur Darstellung wurden die metallischen Phasen K_3Bi_2 oder K_5Bi_4 in flüssigem Ammoniak gelöst. Die im Rahmen dieser Doktorarbeit charakterisierte analoge Verbindung $\text{RbBi} \cdot \text{NH}_3$ soll in Abschnitt 8.2 diskutiert werden. Die metallischen Phasen beinhalten in ihren Kristallstrukturen Bi_2 -Hanteln bzw. Bi_4 -Zick-Zack-Tetramere, über die jeweils ein Elektron delokalisiert ist (siehe Abb. 8.1). Eine genauere Diskussion, sowie Details zur Synthese finden sich in den Veröffentlichungen von *Sevov et al.* [13, 14] Neben der Beschrei-

bung im Festkörper ist die Bi_2^{2-} Hantel auch in Verbindungen aus Lösungsansätzen mit verschiedenen Lösungsmitteln und Chelatliganden bekannt. Im Jahr 2000 gelang es *Sevov et al.* $[\text{K}([2.2.2]\text{crypt})]_2\text{Bi}_2$ aus der Reaktion zwischen der Vorläuferverbindung $\text{K}_5\text{In}_2\text{Bi}_4$ und $[2.2.2]\text{crypt}$ in Ethylendiamin darzustellen. [183] Die Synthese der entsprechenden Ammoniakverbindung mit K_5Bi_4 beziehungsweise K_3Bi_2 erfolgte durch die Arbeitsgruppe *Fässler* 2014 in flüssigem Ammoniak. [184] Im gleichen Lösungsmittel gelang *Korber et al.* 2004 die Darstellung von $[\text{Cs}([18]\text{Krone-6})]_2\text{Bi}_2 \cdot 7\text{NH}_3$ aus Cs_5Bi_4 und $[18]\text{Krone-6}$ als chelatisierendes Mittel. [30] In dieser Verbindung koordiniert die Bi_2^{2-} -Hantel *side-on* an die kationischen Einheiten (siehe Abb. 8.2, links). Die zu *Fässlers* $[\text{K}([2.2.2]\text{crypt})]_2\text{Bi}_2 \cdot 4\text{NH}_3$ ähnliche Rb-Verbindung $[\text{Rb}([2.2.2]\text{crypt})]_2\text{Bi}_2 \cdot 5\text{NH}_3$ soll in Abschnitt 8.3 besprochen werden. Ein weiterer Verbindungstyp im binären ABi-System ist die Laves-Phase mit der Zusammensetzung ABi_2 , welche ebenfalls für Kalium, Rubidium und Caesium bekannt ist. Alle drei Verbindungen kristallisieren isotyp im MgCu_2 -Typ, bei dem die anionische Teilstruktur eckenverknüpfte Bi_4 -Tetraeder ausbildet [182]. Das älteste aus Lösung bekannte Bismut-Polyanion ist das quadratisch planare Bi_4^{2-} (siehe Abb. 8.2, rechts, [185]). Es wurde erstmals 1977 von *Corbett et al.* aus der Reaktion zwischen K_5Bi_4 beziehungsweise K_3Bi_2 und $[2.2.2]\text{crypt}$ in Ethylendiamin als $[\text{K}([2.2.2]\text{crypt})]_2\text{Bi}_4$ synthetisiert. [186] Durch Auflösen der gleichen und Rb-analogen

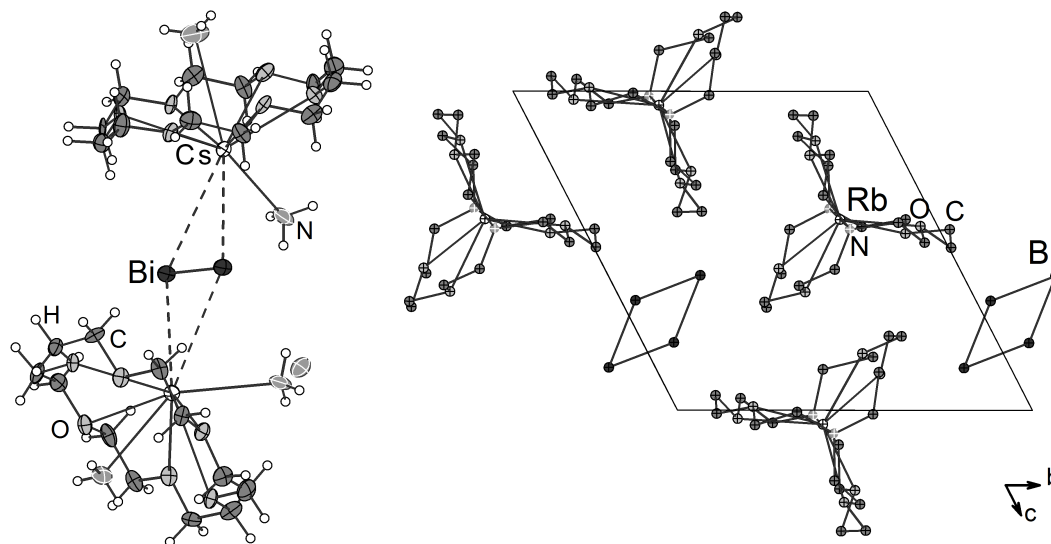


Abb. 8.2 – Die Bi_2 -Hantel aus Lösung in $[\text{Rb}([18]\text{Krone-6})]_2\text{Bi}_2 \cdot 7\text{NH}_3$ (links, [29]) und das Bi_4^{2-} in $[\text{Rb}([2.2.2]\text{crypt})]_2\text{Bi}_4$ (rechts, [185]).

Edukte in flüssigem Ammoniak gelang es *Fässler et al.* nicht nur, die gleiche und Rb-analoge Verbindung $[\text{Rb}([2.2.2]\text{crypt})]_2\text{Bi}_4$, sondern auch die höher reduzierte Bi_4^{6-} -Spezies, darzustellen. Diese trägt eine sechsfach negative Ladung und liegt deshalb nicht

als geschlossener Vierring sondern als planare Zick-Zack Kette in der Kristallstruktur von $\text{K}_6\text{Bi}_4 \cdot 8\text{NH}_3$ vor. [184] Größere, isolierte Polyanionen wurden jüngst aus Lösungsansätzen dargestellt. Der Arbeitsgruppe *Dehnen* gelang es 2014 das Undecabismutid Bi_{11}^{3-} durch Umsetzen der bismuthaltigen Vorläuferverbindung $[\text{K}([2.2.2]\text{crypt})]_2[\text{GaBi}_3] \cdot \text{en}$ in Toluol und Pyridin als $[\text{K}([2.2.2]\text{crypt})]_3\text{Bi}_{11} \cdot 2\text{py} \cdot \text{tol}$ darzustellen. [150] Ein Jahr später wurde das noch fehlende Mitglied der Gruppe 15 Nortricyclan-ähnlichen Zintl-Käfige Bi_7^{3-} von *Sevov et al.* als $[\text{K}([2.2.2]\text{crypt})]_3\text{Bi}_7 \cdot 2\text{py}$ aus der Reaktion zwischen K_5Bi_4 , $[2.2.2]\text{crypt}$ und $[\text{Cr}(\text{CO})_3(\text{C}_6\text{H}_6)]$ in Pyridin charakterisiert. [12] Die Darstellung einer modulierten Bi_7^{3-} -Spezies in der Verbindung $[\text{Na}(\text{DB}[18]\text{Krone-6})]_2\text{NaBi}_7 \cdot 11.9\text{NH}_3$ gelang *U. Friedrich* in flüssigem Ammoniak 2015. [35]

Der Bi–Bi-Abstand in elementarem Bismut beträgt 3.072 Å (siehe Tab. 8.2). [187] Dies entspricht in etwa dem Einfachbindungsabstand zwischen den einfach negativ geladenen Bismutionen in den Festphasen ABi und der Solvatstruktur $\text{KBi} \cdot \text{NH}_3$. Das Cs_5Bi_4 , mit dem Bi_4^{4-} -Tetramer, sowie die weniger und höher reduzierten Spezies Bi_4^{2-} oder Bi_4^{6-} haben Bi–Bi-Abstände, die kürzer sind als der Metallabstand, aber länger als bekannte Bi–Bi-Doppelbindungen. Es handelt sich dabei um delokalisierte Bi–Bi-Bindungen. Für Bi–Bi-Doppelbindungen variieren die Abstände, je nachdem ob es sich um Festphasen oder Verbindungen aus Lösung handelt. Im Festkörper A_3Bi_2 liegt der Bi–Bi-Doppelbindungsabstand bei 2.976(2) Å [14] und in den Solvatstrukturen, deutlich verkürzt, im Bereich von 2.8377(7) [183] bis 2.8750(2) Å. [184] Vergleichbar kurze Bi–Bi-Abstände findet man in durch sterisch anspruchsvolle Reste stabilisierte Organobismutiden. [188, 189] Dieser Zustand wird von *Sevov et al.* dadurch erklärt, dass die Bi_2^{2-} -Hantel in der Verbindung mit $[2.2.2]\text{crypt}$ -komplexierten Kationen mit diesen nahezu keine Wechselwirkung aufzeigen, hingegen kann die analoge Hantel im Festkörper mit neun umgebenden Kationen interagieren. Wie in einer anderen Veröffentlichung von *Sevov et al.* beschrieben, können die metallischen Phasen zusammen mit $[2.2.2]\text{crypt}$ in Ethylendiamin gelöst und mit Übergangsmetallkomplexen wie $\text{Cr}(\text{CO})_3(\text{Mes})$ oder $\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{C}_7\text{H}_8)$ umgesetzt werden. [13, 193] Dabei bilden sich gewinkelte, Ozon-ähnliche Bi-Trimere innerhalb eines trigonal bipyramidalen $2n+2\text{-closo}$ -Clusters mit 12 Gerüstelektronenpaaren (siehe [1], Seiten 1071 und 1233-1235) und der Summenformel $[\text{Bi}_3\text{M}_2(\text{CO})_6]^{3-}$ ($\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}$). [193] Die Bi–Bi-Abstände liegen darin gemittelt bei 2.98 Å, also im Bereich der delokalisierten Bindungen. Die analoge Ammoniakverbindung $[\text{K}([2.2.2]\text{crypt})]_3[\text{Bi}_3\text{Cr}_2(\text{CO})_6] \cdot 5\text{NH}_3$ soll in Abschnitt 8.6 besprochen werden. 2018 gelang es *Dehnen et al.* die erste Polybismutid-Cadmium-Verbindung $[\text{K}([2.2.2]\text{crypt})]_4[\text{Bi}_{14}\text{Cd}] \cdot \text{en}$ in Ethylendiamin darzustellen. [139] Es wurde dafür, das

Tab. 8.2 – Durchschnittliche Bi–Bi-Abstände in ausgewählten Verbindungen.

Verbindung	Bi–Bi Abstand
Bi [187]	3.07 Å
K ₆ Bi ₄ ·8NH ₃ [184]	3.14 Å
KBi [182]	3.07 Å
KBi·NH ₃ [29]	3.06 Å
Cs ₃ Bi ₂ [14]	2.976(2) Å
Cs ₅ Bi ₄ [13]	3.00 Å
[K([2.2.2]crypt)] ₂ Bi ₄ [185, 186]	2.94, 2.95 Å
[K([2.2.2]crypt)] ₂ Bi ₂ ·4NH ₃ [184]	2.8750(2) Å
[Cs([18]Krone-6)] ₂ Bi ₂ ·7NH ₃ [30]	2.8635(4) Å
[Rb([2.2.2]crypt)] ₂ Bi ₂ ·5NH ₃ [*]	2.8580(1) Å
[K([2.2.2]crypt)] ₂ Bi ₂ [183]	2.95 Å
[K([2.2.2]crypt)] ₃ Bi ₁₁ ·2py·tol [150]	2.97 Å
[K(2.2.2-crypt)] ₃ Bi ₇ ·2py [12]	2.8377(7) Å
[Bi-C ₆ H ₂ -2,4,6-{CH(SiMe ₃) ₂ }] ₃ [188]	2.8327(14) Å
[Bi-C ₆ H ₃ -2,6-Mes ₂] ₂ [189]	2.8208(8) Å
[Et ₄ N] ₂ [Bi ₄ Fe ₄ (CO) ₁₃] [190]	3.16 Å
[K([2.2.2]crypt)] ₄ [Bi ₁₂ Ni ₇ (CO) ₄] [191]	3.08 Å
[K([2.2.2]crypt)] ₃ [(η^3 -Bi ₃)Cr(CO) ₃]·10NH ₃ [192] [*]	2.97 Å
K[K([2.2.2]crypt)] ₃ [Bi ₃ Cr ₂ (CO) ₆] ₂ ·3en [193]	2.96 Å
[(CO) ₃ FeBi ₃ (OBu) ₄ OCO(OBu)] ₂ [194]	3.44 Å

^{*}diese Arbeit

in Lösung vorgebildete, [K([2.2.2]crypt)]₂[TlBi₃]·0.5en zusammen mit CdPh₂ in Ethylendiamin zur Reaktion gebracht. Das Anion setzt sich aus zwei Nortricyclan-ähnlichen Bi₇³⁻-Käfigen und einem verbrückenden, tetraedrisch koordinierendem Cd²⁺-Ion zusammen. Durch den Einsatz des oben genannten [TlBi₃]²⁻ gelang es außerdem mehrere heteroatomare Bi-Cluster, beispielsweise [Bi₉Ru(cod)₂]³⁻ und [Tl₂Bi₆Ru(cod)]²⁻ zu synthetisieren. [195] Außerdem zählen zu den Erfolgen dieser Arbeitsgruppe uranhaltige Bi-Cluster, wie [U@Bi₁₂]³⁻ oder [U@Pb₄Bi₉]³⁻. [196] Eine intermetalloide Verbindung von *Sevov et al.* ist das [K([2.2.2]crypt)]₄[Bi₁₂Ni₇(CO)₄] (siehe Abb. 8.3, links). [191] Es wurde aus Reaktionen mit den Vorläuferverbindungen [Bi₃Ni₄(CO)₆]³⁻ beziehungsweise [Bi₃Ni₆(CO)₉]³⁻, welche ebenfalls das oben erwähnte Bi₃³⁻-Anion beinhalten, in Ethylendiamin und Toluol dargestellt. [197] Der durch Oxidation aggregierte Cluster wird dabei von zwei Bi-Dreiecken überkappt, in denen der durchschnittliche Bi–Bi-Abstand 3.08 Å beträgt. Das erste Hybrid-Zintl-Metall-Carbonyl hat die Zusammensetzung [Et₄N]₂[Bi₄Fe₄(CO)₁₃] und wurde von *Whitmire* 1985 durch die Umsetzung von [Et₄N][BiFe₃(CO)₁₀] unter CO Druck oder Triphenylphosphin in Dichlormethan synthe-

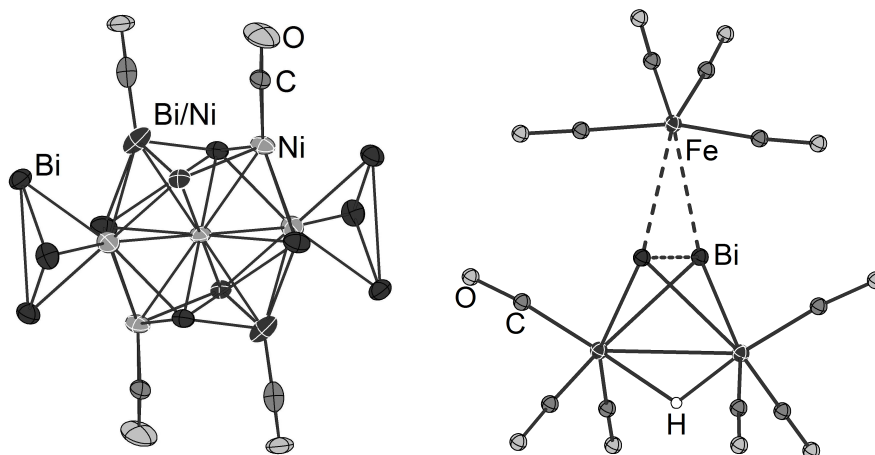


Abb. 8.3 – Der $[\text{Bi}_{12}\text{Ni}_7(\text{CO})_4]^{4-}$ (links, [191]) und der $[(\mu\text{-H})\text{Fe}_2(\text{CO})_6\text{Bi}_2\text{Fe}(\text{CO})_4]^-$ Cluster (rechts, [198]).

tisiert. [190,199,200] In dieser Verbindung findet man verlängerte Bi–Bi-Abstände von durchschnittlich 3.16 Å. Andere von *Whitmire* charakterisierte Komplexe zeigen innerhalb eines $[\text{Fe}_2\text{Bi}_2]$ -Kerns Bi–Bi-Abstände von 3.092(2) und 3.102(1) Å. Bei diesen Verbindungen haben überbrückende Liganden wie $[\text{Fe}(\text{CO})_4]^-$ oder $[\text{Co}(\text{CO})_4]^-$ [198,201] einen deutlichen Einfluss auf die Bindungslängen (siehe Abb. 8.3, rechts). Aus der Umsetzung von $[\text{NEt}_4]_2[\text{Bi}_4\text{Fe}_4(\text{CO})_{13}]$ in MeCN konnten sie außerdem die Verbindung $[\text{NEt}_4]_2[\text{Fe}_3(\text{CO})_9\text{Bi}_2]$ darstellen. [202] Andere Fe–Bi-Cluster, darunter auch das $[(\text{CO})_3\text{FeBi}_3(\text{OBu})_4\{\text{OCO}(\text{OBu})\}]_2$, wurden von *Mehring et al.* im Jahr 2011 veröffentlicht. [194] Die Bi–Bi-Abstände liegen, im darin vorliegenden $[\text{Bi}_3\text{Fe}]$ -Kern, im Mittel bei 3.44 Å. Ein Bi–Fe-Cluster, der π -Wechselwirkungen zu Arenen aufzeigt, stammt aus der Arbeitsgruppe *Linti* und hat die Summenformel $[\text{Bi}_4\text{Fe}_3(\text{CO})_9]$. [203] Größere Bismut-Halogen-Cluster, wie $[\text{Ru}_2\text{Bi}_{14}\text{Br}_4][\text{AlCl}_4]_4$ oder $[\text{Bi}_{14}\text{Si}_2\text{Ir}_{12}]$ wurden von *Ruck et al.* veröffentlicht. [204–207] Eine neue Verbindung mit einem isolierten $[\text{Fe}_2\text{Bi}_2]$ -Kern soll in Abschnitt 8.7 diskutiert werden.

Eine andere Kategorie von Komplexen, die *piano stools*, sind in der Literatur ebenfalls bekannt. Ein solcher Komplex ist typischerweise aus einem Übergangsmetall, drei CO-Liganden und einem cyclischen Kohlenwasserstoff- oder einem teilweise bis vollständig Pnictid-substituierten Liganden aufgebaut. Bekannte Vertreter sind $[\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_6)(\text{CO})_3]$ [209] oder $[\text{Mo}(\text{C}_7\text{H}_8)(\text{CO})_3]$ [210] sowie $[\text{K}([\text{18}]\text{Krone-6})][\text{Mo}(\text{CO})_3(\eta^5\text{-As}_3\text{C}_2\text{H}(\text{C}_6\text{H}_5))]$ [24] (siehe Abb. 8.4, links). Komplexe mit homoatomaren cyclo- E_5 oder cyclo- E_6 Phosphor- und Arsenliganden sind zum Beispiel das $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Mo}_2(\mu, \eta^6\text{-P}_6)]$ [211] und das $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Cr}_2(\mu, \eta^5\text{-As}_5)]$ [212]. Einen ausführlichen Übersichtsartikel zu diesen und weiteren cyclo- E_x -Ligandkomplexen ($x=1\text{--}6$) sowie zu *Sandwich*-Komplexen veröf-

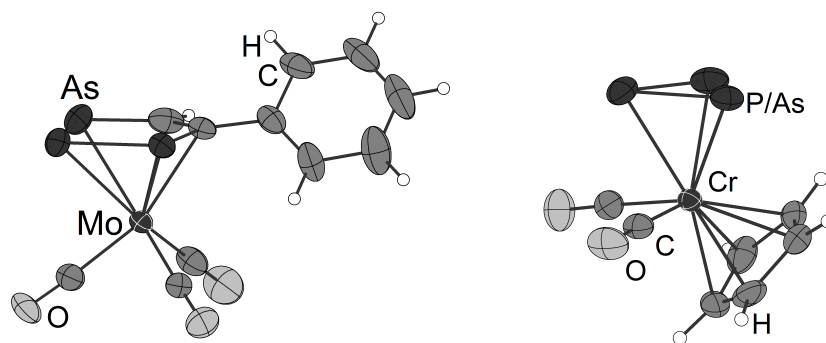


Abb. 8.4 – Das monophenylierte 1,2,3-Triarsolid als Ligand (links, [24]) und der ($\eta^3\text{-P}_2\text{As}$)-Ligand (rechts, [208]).

fentlichte *Otto J. Scherer* im Jahr 1990. [213]. Heteroleptische Komplexe mit cyclo- E_3 Liganden sind für Phosphor und Arsen zahlreich dokumentiert. Charakterisiert wurden zum Beispiel $[\text{Mo}(\text{CO})_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\eta^3\text{-P}_3)]$ [214, 215], $[\text{Cr}(\text{CO})_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\eta^3\text{-As}_3)]$ [216], $[\text{W}(\text{CO})_2(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\eta^3\text{-As}_3)]$ [217] oder auch eine Variante mit zwei unterschiedlichen Pentelatomen $[\text{Cr}(\text{CO})_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\eta^3\text{-P}_2\text{As})]$ von *Scheer et al.* (siehe Abb. 8.4, rechts). [208] Von den Komplexen mit cyclo- E_3 Liganden der schwereren Homologen sind bislang nur vier Vertreter bekannt. Dazu gehören die zwei Antimon-Verbindungen $[\text{Mo}(\text{CO})_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\eta^3\text{-Sb}_3)]$ und $[\text{Mo}(\text{CO})_2(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\eta^3\text{-Sb}_3)]$ [218] sowie die beiden kürzlich entdeckten Verbindungen $[\text{K}([2.2.2]\text{crypt})]_3[(\eta^3\text{-Bi}_3)\text{M}(\text{CO})_3] \cdot 10\text{NH}_3$ ($M = \text{Cr}, \text{Mo}$) [192], welche in Abschnitt 8.5 diskutiert werden sollen. Bi_3 -Ringe sind bisher NMR-spektroskopisch aus Organobismutiden mit der allgemeinen Formel $R_3\text{Bi}_3$ bekannt. R kann dabei entweder $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CH}$ [219] oder $2\text{-(Me}_2\text{NCH}_2)\text{C}_6\text{H}_4$ [220] sein.

8.2 RbBi·NH₃

8.2.1 Darstellung und Einkristallstrukturbestimmung

Die Verbindung RbBi·NH₃ konnte in Form von silberglänzenden Nadeln aus der in flüssigem Ammoniak gelösten Rb₅Bi₄-Phase (50 mg, 0.04 mmol) isoliert werden. Die Datenerfassung erfolgte an einem SuperNova Einkristallröntgendiffraktometer (Mo-K_α, λ = 0.71073 Å, Eos-Detektor) von *Agilent Technologies*. Die Strukturlösung gelang mittels ShelXT in der Raumgruppe $P\bar{1}$ und die Verfeinerung mittels ShelXL. Als graphische Oberfläche wurde OLEX² verwendet. Übersehene Symmetrieelemente und Verzwillingungen konnten mit Hilfe der Software PLATON ausgeschlossen werden. Da die Verbindung sehr temperatur- und luftempfindlich zu sein scheint, konnten lediglich Kristalle mit nur moderater Qualität gefunden werden. Daher war es nicht möglich die H-Atome in der Differenzfourierkarte zu finden. Die Verbindung konnte ebenfalls aus

Tab. 8.3 – Daten zur Messung und Verfeinerung von RbBi·NH₃.

Kristallographische Daten			
Summenformel	Bi ₁ Rb ₁ N ₁ H ₃	molare Masse [g/mol]	308.46
Kristallsystem	triklin	Raumgruppe	$P\bar{1}$
Elementarzelle	$a = 7.5014(14)$ Å $b = 9.6007(16)$ Å $c = 13.7258(17)$ Å	$\alpha = 73.247(13)^\circ$ $\beta = 89.723(13)^\circ$ $\gamma = 78.844(15)^\circ$	
Volumen [Å ³]	927.3(3)	Z, ρ [g/cm ³]	2, 4.419
μ [mm ⁻¹]	48.243	F(000)	1016.0
Kristallgröße [mm]	0.0275 × 0.0325 × 0.2672	Kristallfarbe	silber
Temperatur [K]	123.0(2)	Messgerät	SuperNova
Röntgenquelle, λ [Å]	Mo-K _α , 0.71073	2 θ -Bereich [°]	6.41–52.74
hkl -Bereich	$-9 \leq h \leq 9$ $-11 \leq k \leq 11$ $-17 \leq l \leq 17$		
Refl. alle / unabhäng.	10415 / 3776	Absorptionskorrektur	Gauß
Daten / Restr. / Par.	3776/49/109	R _{int}	13.41 %
R ₁ , ωR_2 [$F^2 > 2\sigma(F^2)$]	8.84 %, 20.30 %	Compl.	100 %
R ₁ , ωR_2 (alle Daten)	16.82 %, 24.82 %	GooF	1.058
$\Delta\rho_{max/min}$ [e·Å ⁻³]	5.01/−3.12		

der Reaktion des Phasengemisches RbBi/RbBi₂ (50 mg, 0.13 mmol) mit [2.2.2]crypt (14.9 mg, 0.04 mmol) und ZnPh₂ (8.7 mg, 0.04 mmol) in flüssigem Ammoniak gewonnen werden. Ein weiterer Ansatz bestand aus dem Phasengemisch Rb₅Bi₄/RbBi₂ (50 mg, 0.05 mmol), [2.2.2]crypt (27.9 mg, 0.07 mmol) und ZnPh₂ (16.3 mg, 0.07 mmol). Die

Phasenverhältnisse wurden zur Berechnung der Einwaagen jeweils als 1:1 angenommen. Um die Beteiligung der Chelatliganden und des ZnPh_2 zu erforschen, wurde zusätzlich der Ansatz mit der Phase Rb_5Bi_4 (30 mg, 0.02 mmol), [18]Krone-6 (6.3 mg, 0.02 mmol) und [2.2.2]crypt (8.9 mg, 0.02 mmol) präpariert. Neben der hier diskutierten Verbindung $\text{RbBi}\cdot\text{NH}_3$ konnte aus dem gleichen Reaktionsansatz mit Rb_5Bi_4 , [18]Krone-6 und [2.2.2]crypt die bereits bekannte Verbindung $[\text{Rb}([\text{18}]\text{Krone-6})]_2\text{Bi}_2\cdot 7\text{NH}_3$ isoliert werden. [29]

8.2.2 Strukturbeschreibung

$\text{RbBi}\cdot\text{NH}_3$ kristallisiert isostrukturell zu der von *T. Hanauer* im Rahmen seiner Dissertation diskutierten Verbindung $\text{KBi}\cdot\text{NH}_3$ [29] in der Raumgruppe $P\bar{1}$. In der asymmetrischen Einheit der Struktur findet man vier Bi-Atome, vier Rb-Atome und vier Ammoniakmoleküle. Die jeweils einfach negativ geladenen Bi-Anionen sind zu unend-

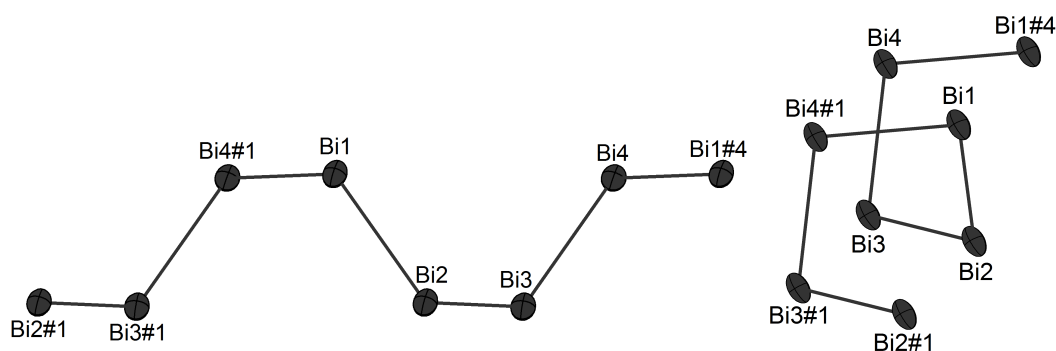


Abb. 8.5 – Zwei Ansichten auf einen Ausschnitt aus den unendlichen, eindimensionalen, helikalen Bi-Ketten in $\text{RbBi}\cdot\text{NH}_3$. Ellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Symmetriecodes: #1: $-1+x, y, z$; #4: $1+x, y, z$.

lichen, eindimensionalen, helikalen Ketten mit annähernder 4_1 -Symmetrie verknüpft und zeigen damit vier unterschiedliche Bindungslängen (siehe Abb. 8.5). Da es sich bei $P\bar{1}$ um eine nicht chirale Raumgruppe handelt, findet man rechts- und linksdrehende Bi-Ketten in der Struktur. Die Bi–Bi-Abstände und Winkel sind in Tabelle 8.4 einsehbar. Der mittlere Bi–Bi-Abstand von 3.05 Å ist mit den Bi–Bi-Einfachbindungen in den Festkörpern ABi ($A = \text{K, Rb, Cs}$) [182] und in der Ammoniakatstruktur $\text{KBi}\cdot\text{NH}_3$ übereinstimmend. Die Bi–Bi–Bi-Winkel zeigen einen Durchschnittswert von 112° , wobei die Einzelwerte alle dicht beieinander liegen. Die Torsionswinkel können in eine Gruppe mit niedrigeren Werten (rund 56°) und in eine Gruppe mit größeren Werten

Tab. 8.4 – Ausgewählte Abstände [\AA] und Winkel [$^\circ$] in $RbBi \cdot NH_3$

Atome	Abstand	Atome	Winkel
Bi1–Bi2	3.0526(6)	Bi1–Bi2–Bi3	111.267(7)
Bi2–Bi3	3.0471(5)	Bi2–Bi3–Bi4	112.754(6)
Bi3–Bi4	3.0581(5)	Bi3–Bi4–Bi1#4	111.331(7)
Bi4–Bi1#1	3.0626(5)	Bi4#1–Bi1–Bi2	112.841(6)
		Bi1–Bi2–Bi3–Bi4	56.23(1)
		Bi2–Bi3–Bi4–Bi1#4	70.224(10)
		Bi3–Bi4–Bi1#4–Bi2#4	56.146(1)
		Bi4#1–Bi1–Bi2–Bi3	70.213(10)

(rund 70°) unterteilt werden. Die negativen Ladungen der Bismutanionen werden durch Rubidiumkationen kompensiert. Die Koordinationsphären von Bi1, Bi2 und Bi3 werden von sechs Rubidiumkationen abgesättigt. Bi4 hingegen koordiniert fünf Kationen. Die

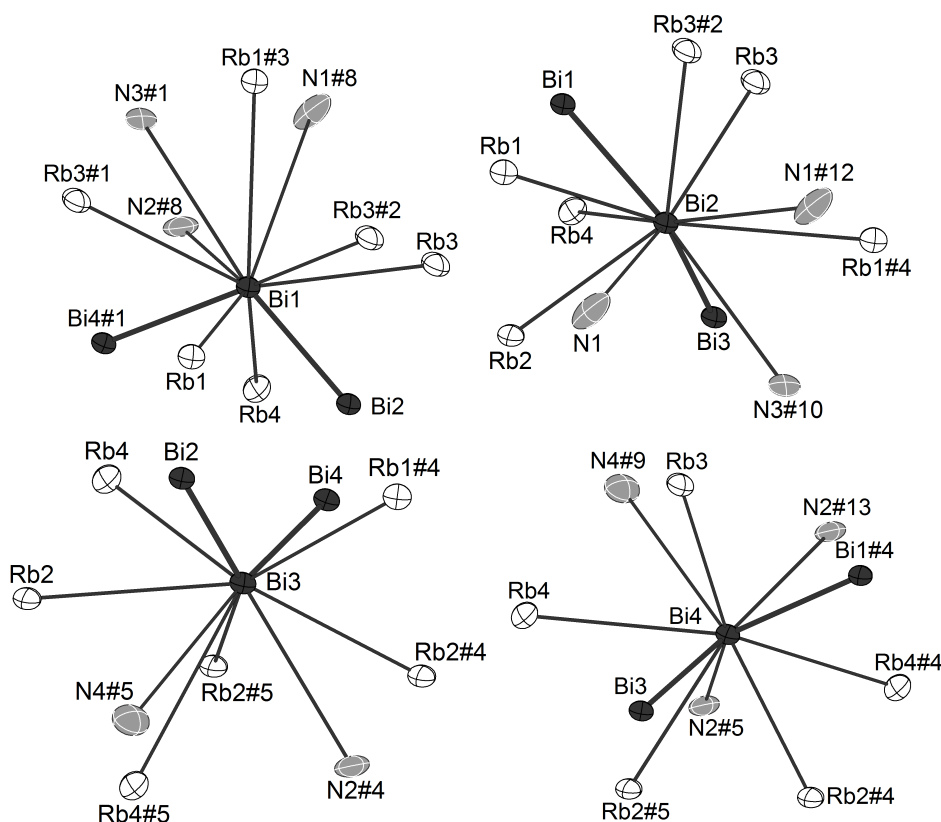


Abb. 8.6 – Die Koordinationsphären der vier unabhängigen Bismutationen in $RbBi \cdot NH_3$. Ellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Symmetriecodes: #1: $-1+x, y, z$; #2: $1-x, 1-y, 1-z$; #3: $-x, 1-y, 1-z$; #4: $1+x, y, z$; #5: $1-x, 1-y, z$; #8: $x, 1+y, z$; #9: $1-x, 2-y, -z$; #10: $x, -1+y, z$; #12: $1-x, -y, 1-z$; #13: $1+x, 1+y, z$.

Maximalwerte für die Bi–Rb-Abstände wurden auf 4.2 Å und für die Bi–N-Abstände auf 4.15 Å begrenzt. In Abbildung 8.6 sind die vier Bi-Atome mit ihren jeweiligen Koordinationsumgebungen abgebildet. Die Rubidiumatome Rb1, Rb2 und Rb3 zeigen koordinative Wechselwirkungen zu jeweils vier weiteren, Rb4 zu drei weiteren Kationen (siehe Abb. 8.7). Die Koordinationssphären von Rb1 und Rb4 werden durch fünf Bismutatome, die von Rb2 und Rb3 durch sechs Bismutatome abgesättigt. Es finden sich außerdem zwei bis vier Ammoniakmoleküle an den Koordinationssphären der Rubidiumatome. Die Maximalabstände wurden für die Rb–Rb-Abstände auf 4.7 Å, für die Rb–Bi-Abstände auf 4.6 Å und für die Rb–N-Abstände auf 4.1 Å begrenzt. Die Projektionen von $\text{RbBi}\cdot\text{NH}_3$ auf die b/c -Ebene (links), sowie die von RbBi [182] auf die a/c -Ebene (rechts) werden in Abbildung 8.8 dargestellt. Die durch Rubidiumkationen koordinierten Bismut-Helices verlaufen in $\text{RbBi}\cdot\text{NH}_3$ entlang der a -Achse.

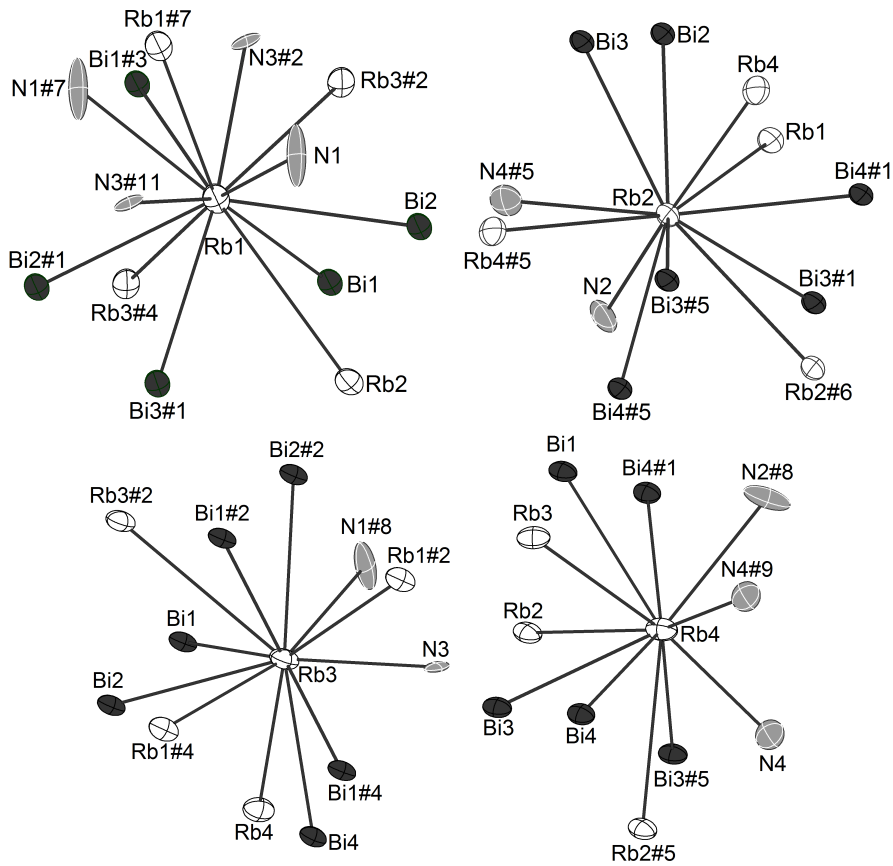


Abb. 8.7 – Die Koordinationssphären der vier unabhängigen Rubidiumionen in $\text{RbBi}\cdot\text{NH}_3$. Ellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Symmetriecodes: #1: $-1+x, y, z$; #2: $1-x, 1-y, 1-z$; #3: $-x, 1-y, 1-z$; #4: $1+x, y, z$; #5: $1-x, 1-y, z$; #6: $-x, 1-y, -z$; #7: $-x, -y, 1-z$; #8: $x, 1+y, z$; #9: $1-x, 2-y, -z$; #11: $-1+x, -1+y, z$.

Entlang der b -Achse erkennt man, dass die RbBi -Einheiten durch Schichten aus Ammoniakmolekülen getrennt werden. Um die Abstände zwischen den RbBi -Einheiten in beiden Strukturen bestimmen zu können, werden zwischen vier Bismutatome, die zu einem Bi-Strang gehören, Dummyatome konstruiert und deren Distanz gemessen. Zur Übersicht werden die dadurch aufgespannten Flächen grau hinterlegt und die Abstände in gestrichelten Linien dargestellt. Der stark verlängerte Abstand von $10.981(2)$ Å zwischen zwei Bi-Ketten entlang der b -Achse in $\text{RbBi}\cdot\text{NH}_3$ geht eindeutig auf die Einlagerung von Ammoniakmolekülen zurück. Diese Abstandsverlängerung taucht nicht in der Richtung ohne Ammoniakmoleküle, also der c -Achse, auf. Durch die Einlagerung von Solvensmolekülen kommt es typischerweise zu einer Zellachsenverlängerung. In $\text{RbBi}\cdot\text{NH}_3$ ist es denkbar, dass die verlängerte Zellachse halbiert wird um das kleinst mögliche Zellvolumen zu erreichen. Das Motiv der unendlichen, eindimensionalen Ketten mit annähernder 4_1 -Symmetrie findet man auch in den Strukturen der binären AE -Verbindungen (A = Alkalimetall, E =Pentel) der leichten Homologen Phosphor, Arsen und Antimon. [44, 181, 182] Ähnliche, helikale Stränge, allerdings mit 10_3 - (S) oder 3_1 -Symmetrie (S , Se , Te), liegen in den Elementstrukturen von Schwefel [221], Selen [222] und Tellur [223] vor (siehe Abb. 8.9). Die unterschiedlichen Symmetrien der Gruppe 15 [E^-]- und Gruppe 16 [E^0]-Ketten und die Tatsache, dass bis heute keine kettenförmige Polonium-Modifikation bekannt ist, lassen die Zuordnung zum Pseudoelementkonzept nach Zintl und Klemm [2–4] aber eher fragwürdig erscheinen. Eine gegenteilige Meinung

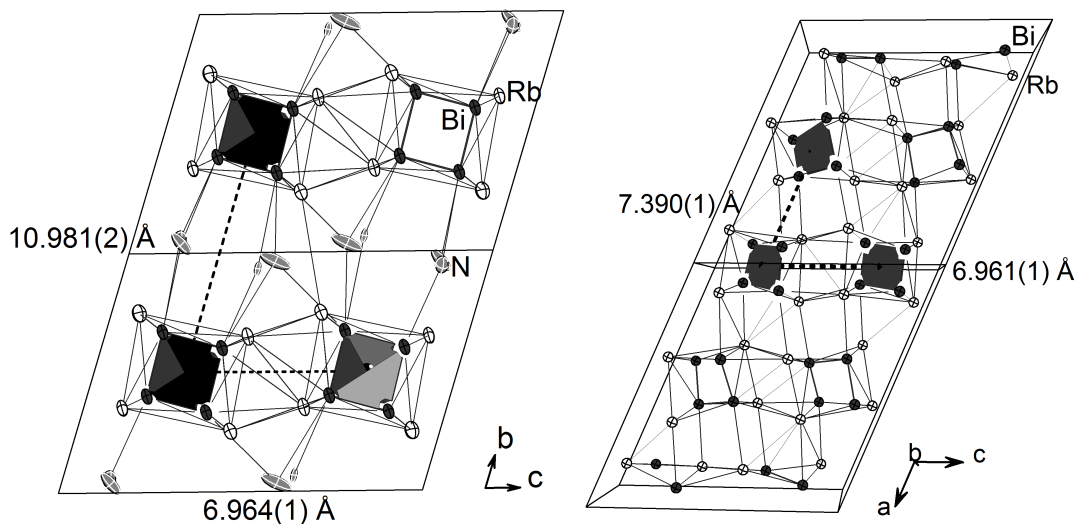


Abb. 8.8 – Die Projektionen von $\text{RbBi}\cdot\text{NH}_3$ auf die b/c -Ebene (links) und von RbBi auf die a/c -Ebene (rechts). Ellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

zu dieser Aussage findet sich in der Literatur. [184]

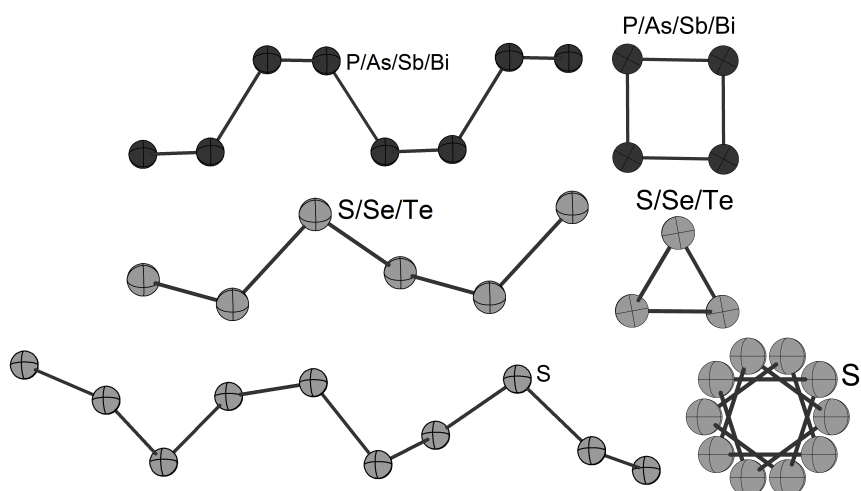


Abb. 8.9 – Verschiedene Ansichten auf die eindimensionalen Ketten der E^- -Anionen in den binären Phasen AE (A =Alkalimetall, E =Pentel) mit annähernder 4_1 -Symmetrie (oben, dunkelgrau) und auf die Elementstrukturen der Chalkogene S, Se und Te mit annähernder 3_1 -Symmetrie (Mitte, hellgrau) und 10_3 -Symmetrie (nur S, unten, hellgrau).

8.3 [Rb([2.2.2]crypt)]₂Bi₂·5NH₃

8.3.1 Darstellung und Einkristallstrukturbestimmung

Die Verbindung [Rb([2.2.2]crypt)]₂Bi₂·5NH₃ konnte aus der Reaktion zwischen Rb₅Bi₄ (50 mg, 0.04 mmol) und [2.2.2]crypt (15 mg, 0.04 mmol) in flüssigem Ammoniak gewonnen werden. Die Datenerfassung erfolgte an einem SuperNova Einkristallröntgendiffraktometer (Mo-K_α, λ= 0.71073 Å, Eos-Detektor) von *Agilent Technologies*. Die Strukturlösung gelang mittels ShelXT in der Raumgruppe *P*2₁/*n* und die Verfeinerung mittels ShelXL. Als graphische Oberfläche wurde OLEX² verwendet. Übersehene Symmetrieelemente und Verzwillingungen konnten mit Hilfe der Software PLATON ausgeschlossen werden. Die H-Atome wurden mittels des AFIX23-Befehls (CH₂) konstruiert und mittels Reitermodell verfeinert. Die H-Atome der Ammoniakmoleküle wurden nicht in der Differenzfourierkarte gefunden.

Tab. 8.5 – Daten zur Messung und Verfeinerung von [Rb([2.2.2]crypt)]₂Bi₂·5NH₃.

Kristallographische Daten			
Summenformel	C ₃₆ H ₇₂ Bi ₂ Rb ₂ N ₉ O ₁₂	molare Masse [g/mol]	1411.92
Kristallsystem	monoklin	Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>
Elementarzelle	<i>a</i> = 13.6754(3) Å	<i>α</i> = 90°	
	<i>b</i> = 22.5063(4) Å	<i>β</i> = 107.7388(5)°	
	<i>c</i> = 18.7388(5) Å	<i>γ</i> = 90°	
Volumen [Å ³]	5510.9(2)	<i>Z</i> , <i>ρ</i> [g/cm ³]	4, 1.702
<i>μ</i> [mm ⁻¹]	8.189	F(000)	2748.0
Kristallgröße [mm]	0.0525×0.1333×0.1884	Kristallfarbe	schwarz
Temperatur [K]	123.0(2)	Messgerät	SuperNova
Röntgenquelle, λ [Å]	Mo-K _α , 0.71073	2 <i>θ</i> -Bereich [°]	5.89–52.74
<i>hkl</i> -Bereich	−17 ≤ <i>h</i> ≤ 17		
	−28 ≤ <i>k</i> ≤ 28		
	−23 ≤ <i>l</i> ≤ 23		
Refl. alle / unabh.	98923 / 11247	Absorptionskorrektur	Gauß
Daten / Restr. / Par.	11247/0/550	<i>R</i> _{int}	5.45 %
<i>R</i> ₁ , <i>ωR</i> ₂ [<i>F</i> ² > 2 <i>σ</i> (<i>F</i> ²)]	2.76 %, 5.76 %	Compl.	100 %
<i>R</i> ₁ , <i>ωR</i> ₂ (alle Daten)	3.95 %, 6.15 %	GooF	1.040
Δ <i>ρ</i> _{max/min} [e·Å ⁻³]	1.03/−1.10		

8.3.2 Strukturbeschreibung

Die asymmetrische und logische Einheit sind in $[\text{Rb}([2.2.2]\text{crypt})]_2\text{Bi}_2\cdot 5\text{NH}_3$ identisch. Sie beinhalten eine Bi_2^{2-} -Hantel, zwei $[\text{Rb}([2.2.2]\text{crypt})]^+$ -Komplexe und fünf Ammoniakmoleküle. Der Bi–Bi-Abstand beträgt $2.8580(1) \text{ \AA}$ und liegt damit genau im Bereich der Bi–Bi-Doppelbindungen von bekannten aus Lösung gewonnenen und isolierten Bi_2^{2-} . [183,184] Die doppelt negative Ladung der Hantel wird durch zwei $[2.2.2]\text{crypt}$ -komplexierte Rubidiumkationen kompensiert. Die C–C-, C–O- und C–N-Abstände liegen im Durchschnitt bei 1.50 , 1.43 und 1.47 \AA und stimmen, genauso wie die Rb–O- und Rb–N-Abstände mit 2.89 und 3.06 \AA , gut mit der Literatur überein. [132] Betrachtet man die Projektion der Verbindung auf die b/c - oder die a/b -Ebene, erkennt man die Domänen aus $[\text{Rb}([2.2.2]\text{crypt})]^+$ -Komplexen und die dazwischen parallel und entlang zur c -Achse angeordneten Bi_2^{2-} -Hanteln (siehe Abb. 8.10)

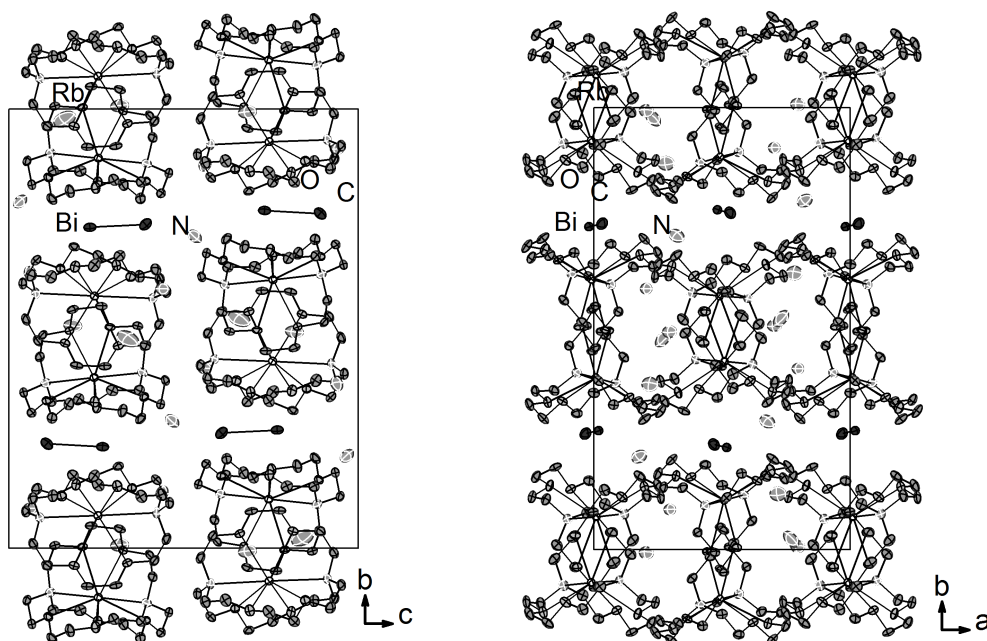


Abb. 8.10 – Die Projektion von $[\text{Rb}([2.2.2]\text{crypt})]_2\text{Bi}_2\cdot 5\text{NH}_3$ auf die b/c -Ebene (links) und die a/b -Ebene (rechts). Die Wasserstoffatome wurden zur Übersicht entfernt. Ellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

8.4 $[K([2.2.2]crypt)]_2Bi_2 \cdot NH_3$

8.4.1 Darstellung und Einkristallstrukturbestimmung

Die Verbindung wurde aus der Reaktion mit K_5Bi_4 (50 mg, 0.04 mmol), $[2.2.2]crypt$ (91 mg, 0.2 mmol) und $Fe(CO_3)(\eta^4-C_8H_8)$ (11.8 mg, 0.04 mmol) in flüssigem Ammoniak isoliert. Die Datenerfassung erfolgte an einem SuperNova Einkristallröntgendiffraktometer (Mo- K_α , $\lambda = 0.71073$ Å, Eos-Detektor) von *Agilent Technologies*. Die Strukturlösung gelang mittels ShelXT in der Raumgruppe $P\bar{1}$ und die Verfeinerung mittels ShelXL. Als graphische Oberfläche wurde OLEX² verwendet. Übersehene Symmetrielemente und Verzwilligungen konnten mit Hilfe der Software PLATON ausgeschlossen werden. Die H-Atome wurden mittels des AFIX23-Befehls (CH_2) konstruiert und mittels Reitermodell verfeinert. Die H-Atome der Ammoniakmoleküle konnten nicht in der Differenzfourierkarte lokalisiert werden.

Tab. 8.6 – Daten zur Messung und Verfeinerung von $K([2.2.2]crypt)]_2Bi_2 \cdot NH_3$.

Kristallographische Daten			
Summenformel	$C_{36}H_{66}Bi_2K_2N_5O_{12}$	molare Masse [g/mol]	1257.09
Kristallsystem	triklin	Raumgruppe	$P\bar{1}$
Elementarzelle	$a = 12.1092(5)$ Å	$\alpha = 84.906(3)^\circ$	
	$b = 12.1364(4)$ Å	$\beta = 73.744(3)^\circ$	
	$c = 20.2477(7)$ Å	$\gamma = 60.092(4)^\circ$	
Volumen [Å ³]	2471.63(18)	Z, ρ [g/cm ³]	2, 1.689
μ [mm ⁻¹]	7.335	F(000)	1234.0
Kristallgröße [mm]	$0.483 \times 0.160 \times 0.079$	Kristallfarbe	schwarz
Temperatur [K]	123.0(2)	Messgerät	SuperNova
Röntgenquelle, $\bar{\lambda}$ [Å]	Mo- K_α , 0.71073	2θ -Bereich [°]	6.74–61.0
hkl -Bereich	$-17 \leq h \leq 17$		
	$-17 \leq k \leq 17$		
	$-28 \leq l \leq 28$		
Refl. alle / unabhäng.	67416 / 15086	Absorptionskorrektur	Gauß
Daten / Restr. / Par.	15086/0/524	R_{int}	8.29 %
$R_1, \omega R_2$ [$F^2 > 2\sigma(F^2)$]	4.26 %, 8.42 %	Compl.	100 %
$R_1, \omega R_2$ (alle Daten)	7.31 %, 9.46 %	GooF	1.015
$\Delta\rho_{max/min}$ [e·Å ⁻³]	1.67/−1.21		

8.4.2 Strukturbeschreibung

$[\text{K}([2.2.2]\text{crypt})]_2\text{Bi}_2\cdot\text{NH}_3$ beinhaltet in der asymmetrischen Einheit die Bi_2^{2-} -Hantel, zwei $[\text{K}([2.2.2]\text{crypt})]^+$ -Komplexe und ein Ammoniakmolekül. Letzteres wurde mittels des *mSplit*-Befehls in zwei Komponenten mit den Besetzungen 60% und 40% geteilt. Der Bi–Bi-Abstand in der anionischen Einheit liegt bei 2.8623(1) Å und entspricht damit den Bi–Bi-Doppelbindungen in $[\text{Cs}([18]\text{Krone-6})]_2\text{Bi}_2\cdot 7\text{NH}_3$ von *Korber et al.* und $[\text{K}([2.2.2]\text{crypt})]_2\text{Bi}_2$ von *Sevov et al.* [30, 183] Die doppelt negative Ladung der Hantel wird durch die beiden Kationenkomplexe ausgeglichen. Alle Werte innerhalb der kationischen Einheiten stimmen mit denen in den genannten Vergleichsstrukturen überein. Die Projektion der Verbindung auf die *b/c*-Ebene ist in Abbildung 8.11 dargestellt. Es ergeben sich durch die Anordnung der Kationenkomplexe Freiräume, in denen die fehlgeordneten Ammoniakmoleküle lokalisiert sind.

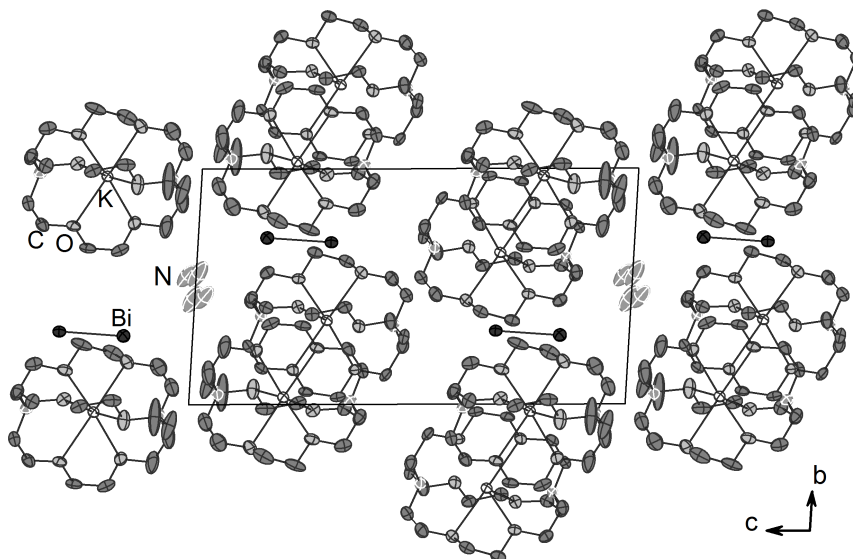


Abb. 8.11 – Die Projektion von $[\text{K}([2.2.2]\text{crypt})]_2\text{Bi}_2\cdot\text{NH}_3$ auf die *b/c*-Ebene. Zur Übersicht wurden die H-Atome entfernt. Ellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

8.5 $[K([2.2.2]crypt)]_3[(\eta^3-Bi_3)M(CO)_3] \cdot 10NH_3$, $M = Cr, Mo$

8.5.1 Darstellung und Einkristallstrukturbestimmung

Aus den analogen Reaktionsansätzen mit K_5Bi_4 (100 mg, 0.096 mmol), $[2.2.2]crypt$ (183 mg, 0.48 mmol) und $Cr(CO)_3(\eta^6-C_6H_6)$ (21 mg, 0.096 mmol) beziehungsweise $Mo(CO)_3(\eta^6-C_7H_8)$ (26 mg, 0.096 mmol) in flüssigem Ammoniak konnten die isostrukturellen Verbindungen $[K([2.2.2]crypt)]_3[(\eta^3-Bi_3)M(CO)_3] \cdot 10NH_3$ mit $M = Cr, Mo$ isoliert werden. Die Messungen erfolgten jeweils an einem SuperNova Einkristallröntgendiffraktometer (Mo- K_α , $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$, Eos-Detektor) von *Agilent Technologies*. Die Strukturlösungen gelangen mittels ShelXT in der Raumgruppe $P2_1/n$ und die Verfeinerungen mittels ShelXL. Als graphische Oberfläche wurde OLEX² verwendet. Übersehene Symmetrieelemente und Verzwilligungen konnten mit Hilfe der Software PLATON ausgeschlossen werden. Die H-Atome wurden mittels des AFIX23-Befehls (CH_2) konstruiert und mittels Reitermodell verfeinert. Die H-Atome der Kristallammoniakmoleküle konnten nicht in der Differenzfourierkarte lokalisiert werden.

Tab. 8.7 – Daten zur Messung von $[K([2.2.2]crypt)]_3[(\eta^3-Bi_3)Cr(CO)_3] \cdot 10NH_3$.

Kristallographische Daten			
Summenformel	$C_{57}H_{108}Bi_3CrK_3N_{16}O_{21}$	molare Masse [g/mol]	2155.45
Kristallsystem	monoklin	Raumgruppe	$P2_1/n$
Elementarzelle	$a = 13.4463(4) \text{ \AA}$	$\alpha = 90^\circ$	
	$b = 21.7562(7) \text{ \AA}$	$\beta = 93.750(3)^\circ$	
	$c = 30.4011(13) \text{ \AA}$	$\gamma = 90^\circ$	
Volumen [\AA^3]	8874.5(5)	Z, ρ [g/cm ³]	4, 1.608
μ [mm ⁻¹]	6.258	F(000)	4243.0
Kristallgröße [mm]	$1.3146 \times 0.0685 \times 0.0543$	Kristallfarbe	schwarz
Temperatur [K]	123.0(2)	Messgerät	SuperNova
Röntgenquelle, $\bar{\lambda}$ [\AA]	Mo- K_α , 0.71073	2θ -Bereich [$^\circ$]	6.28–51.36
hkl -Bereich	$-16 \leq h \leq 16$		
	$-26 \leq k \leq 26$		
	$-37 \leq l \leq 37$		
Refl. alle / unabhäng.	87605 / 16820	Absorptionskorrektur	Gauß
Daten / Restr. / Par.	16820/0/910	R_{int}	11.53 %
$R_1, \omega R_2$ [$F^2 > 2\sigma(F^2)$]	6.07 %, 10.71 %	Compl.	100 %
$R_1, \omega R_2$ (alle Daten)	8.44 %, 11.52 %	GooF	1.146
$\Delta\rho_{max/min}$ [e· \AA^{-3}]	1.66/−1.88		

Tab. 8.8 – Daten zur Messung von $[\text{K}([2.2.2]\text{crypt})]_3[(\eta^3\text{-Bi}_3)\text{Mo}(\text{CO})_3]\cdot 10\text{NH}_3$.

Kristallographische Daten			
Summenformel	$\text{C}_{57}\text{H}_{108}\text{Bi}_3\text{MoK}_3\text{N}_{16}\text{O}_{21}$	molare Masse [g/mol]	2210.80
Kristallsystem	monoklin	Raumgruppe	$P2_1/n$
Elementarzelle	$a = 13.4106(2) \text{ \AA}$ $b = 21.8116(4) \text{ \AA}$ $c = 30.6335(7) \text{ \AA}$	$\alpha = 90^\circ$ $\beta = 93.734(2)^\circ$ $\gamma = 90^\circ$	
Volumen [\AA^3]	8941.5(3)	Z, ρ [g/cm^3]	4, 1.642
μ [mm^{-1}]	6.231	F(000)	4352.0
Kristallgröße [mm]	$0.271 \times 0.245 \times 0.067$	Kristallfarbe	schwarz
Temperatur [K]	123.0(2)	Messgerät	SuperNova
Röntgenquelle, λ [\AA]	Mo-K α , 0.71073	2θ -Bereich [$^\circ$]	6.47–56.56
hkl -Bereich	$-17 \leq h \leq 17$ $-29 \leq k \leq 29$ $-40 \leq l \leq 40$		
Refl. alle / unabhäng.	135623 / 22133	Absorptionskorrektur	Gauß
Daten / Restr. / Par.	22133/0/919	R_{int}	5.22 %
$R_1, \omega R_2$ [$F^2 > 2\sigma(F^2)$]	4.08 %, 9.82 %	Compl.	100 %
$R_1, \omega R_2$ (alle Daten)	5.51 %, 10.37 %	GooF	1.087
$\Delta\rho_{\text{max/min}}$ [$\text{e}\cdot\text{\AA}^{-3}$]	1.68/-1.41		

8.5.2 Strukturbeschreibung

$[\text{K}([2.2.2]\text{crypt})]_3[(\eta^3\text{-Bi}_3)\text{M}(\text{CO})_3]\cdot 10\text{NH}_3$ wurden für die Elemente Chrom und Molybdän gefunden. Beide kristallisieren isostrukturell in der Raumgruppe $P2_1/n$. Die Beschreibung der Struktur erfolgt exemplarisch an der Chrom-Spezies, ausgewählte Abstände und Winkel werden aber gesondert für beide Verbindungen aufgelistet. Die asymmetrische Einheit umfasst eine ganze Formeleinheit und damit ein Chrom-Atom,

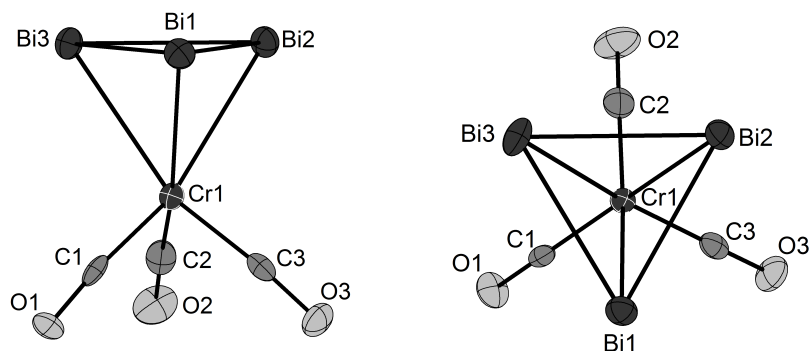


Abb. 8.12 – Verschiedene Perspektiven auf das $[(\eta^3\text{-Bi}_3)\text{Cr}(\text{CO})_3]^{3-}$ -Anion in $[\text{K}([2.2.2]\text{crypt})]_3[(\eta^3\text{-Bi}_3)\text{Cr}(\text{CO})_3]\cdot 10\text{NH}_3$. Ellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

drei Carbonylliganden, drei Bi-Atome, drei $[K([2.2.2]crypt)]^+$ -Komplexe und 10 Ammoniakmoleküle. Die anionische Einheit stellt ein dreifach negativ geladener Komplex dar, welcher aus einem Cr-Atom, drei Carbonylliganden und einem cyclischen Bi_3 -Liganden aufgebaut ist (siehe Abb. 8.12). Dieser *piano stool*-Komplex zeigt eine annähernde C_{3v} -

Tab. 8.9 – Berechnung der 18 Valenzelektronen für $[(\eta^3-Bi_3)Cr(CO)_3]^{3-}$.

$[(\eta^3-Bi_3)Cr(CO)_3]^{3-}$	
Cr	$6e^-$
CO	$3 \times 2e^- = 6e^-$
η^3-Bi_3	$3e^-$
Ladung	$3e^-$
<hr/>	
$18e^-$	

Symmetrie und folgt der 18-Valenzelektronenregel (siehe [22], Seite 1588). Die einzelnen Elektronenbeiträge finden sich in Tabelle 8.9 und ausgewählte Bindungslängen der anionischen Einheit $[(\eta^3-Bi_3)Cr(CO)_3]^{3-}$ sind in Tabelle 8.10 aufgelistet (siehe Tab. 8.11 für Mo-Spezies). Mit einem Bi–Bi-Durchschnittswert von 2.97 Å sind die Bi–Bi-Abstände kürzer als lokalisierte Bi–Bi-Einfachbindungen [29]. Vergleichbare Bi–Bi-Bindungen mit 2.96 Å sowie Bi–Cr-Abstände finden sich im delokalisierten $[Bi_3Cr_2(CO)_6]^{3-}$ -Anion. [193] Der Mittelwert für die Cr–C-Abstände beträgt 1.79 Å und ist damit, wie zu erwarten, vergleichsweise kurz zu den analogen in $[Cr(\eta^6-C_6H_6)(CO)_3]$ [209] (Mo-Spezies: $\bar{d}(Mo-C) = 1.92$ Å in $[Mo(\eta^6-C_7H_8)(CO)_3]$ [210]). Die C–O-Abstände sind hingegen leicht verlängert. Die aufgespannten Bi-Winkel im cyclischen Bi_3 -Ring betragen circa 60°. Die Gesamtladung des Anions wird durch drei $[K([2.2.2]crypt)]^+$ -Einheiten kompensiert. Dabei sind die K-Atome jeweils von sechs O- und zwei N-Atomen mittig und in sinnvollen Abständen im Chelatmolekül koordiniert. [133]

Tab. 8.10 – Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°] in $[(\eta^3-Bi_3)Cr(CO)_3]^{3-}$.

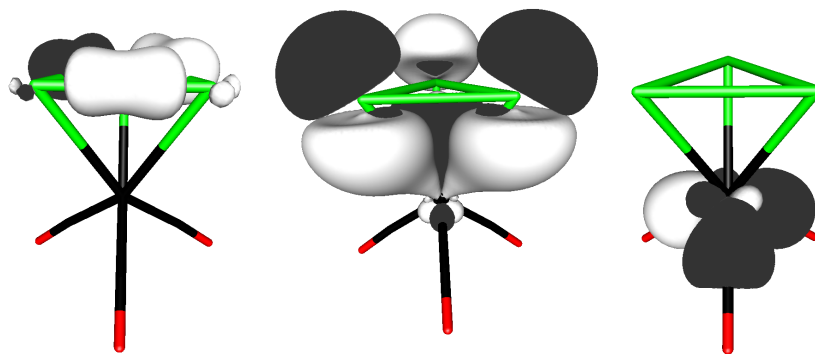
Atome	Abstand	Atome	Winkel
Bi1–Bi2	2.9649(1)	Bi1–Bi2–Bi3	60.264(1)
Bi2–Bi3	2.9754(1)	Bi2–Bi3–Bi1	59.694(1)
Bi1–Bi3	2.9820(1)	Bi3–Bi1–Bi2	60.042(1)
Bi1–Cr1	2.8384(1)	Bi1–Cr1–Bi2	62.752(1)
Bi2–Cr1	2.8561(1)	Bi2–Bi1–Cr1	58.916(1)
Bi3–Cr1	2.8643(1)	Bi1–Bi2–Cr1	58.332(1)
Cr1–C1	1.7979(1)	Bi1–Cr1–C1	103.021(2)
C1–O1	1.1921(0)	Cr1–C1–O1	174.146(3)

Tab. 8.11 – Ausgewählte Abstände [\AA] und Winkel [$^\circ$] in $[(\eta^3\text{-Bi}_3)\text{Mo}(\text{CO})_3]^{3-}$.

Atome	Abstand	Atome	Winkel
Bi1–Bi2	2.9713(0)	Bi1–Bi2–Bi3	60.215(0)
Bi2–Bi3	2.9827(0)	Bi2–Bi3–Bi1	59.705(0)
Bi1–Bi3	2.9867(0)	Bi3–Bi1–Bi2	60.08(1)
Bi1–Mo1	2.9670(1)	Bi1–Mo1–Bi2	59.994(1)
Bi2–Mo1	2.9762(1)	Bi2–Bi1–Mo1	60.156(1)
Bi3–Mo1	2.9842(1)	Bi1–Bi2–Mo1	59.851(1)
Mo1–C1	1.9183(1)	Bi1–Mo1–C1	105.509(1)
C1–O1	1.1837(0)	Mo1–C1–O1	175.471(2)

8.5.3 Quantenmechanische Berechnung

Eine einfache DFT-Rechnung (B3LYP/def2-TZVPP) wurde für $[(\eta^3\text{-Bi}_3)\text{Cr}(\text{CO})_3]^{3-}$ durchgeführt. Die Ergebnisse aus der Mulliken Populationsanalyse stehen in Einklang mit den Elektronegativitäten für die unterschiedlichen Atomsorten. Sie zeigen deutlich, dass die größten negativen Ladungen an den Bismutatomen (-0.80149 , -0.80407 , -0.80256) und die restlichen negativen Ladungen an den Sauerstoffatomen (-0.39050 , -0.39018 , -0.38913) zu finden sind. Die höchste positive Ladung befindet sich am Cr-Atom ($+0.18526$). Die LMOs zwischen je zwei Bi-Atomen zeigen eine Marshmallow-ähnliche Form und deuten damit auf gleichwertige Bindungen hin (siehe Abb. 8.13, links). Die LMOs zwischen den Bi- und Cr-Atomen ebenso wie zwischen den Cr- und C-Atomen sind, wie zu erwarten, jeweils trichterförmig auf das Cr-Atom zulaufend (siehe Abb. 8.13, Mitte und rechts). Dies impliziert eine deutliche Ladungsverteilung zu den elektronegativeren Bindungspartnern. Basierend auf den geometrieoptimierten Koordinaten wurde die Elektronenlokalisierungsfunktion (ELF) berechnet. Die Isoflä-

**Abb. 8.13** – v.l.n.r.: LMOs der Bi–Bi-Bindungen, Bi–Cr-Bindungen und Bi–C-Bindungen.

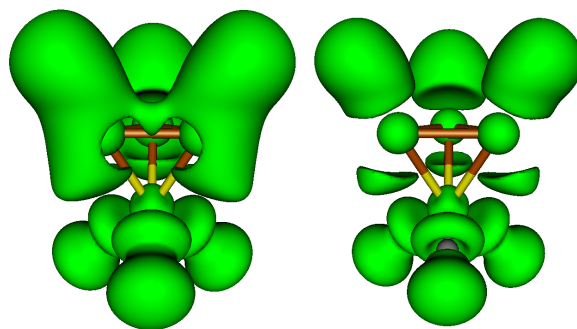


Abb. 8.14 – Die Isofläche der ELF bei $\eta = 0.5$ (links) und $\eta = 0.6$ (rechts).

che bei $\eta=0.5$ und $\eta=0.6$ ist in Abbildung 8.14 gezeigt. Die monosynaptischen Basins zeigen die zu erwartende Pilzkappen-ähnliche Form für die freien Elektronenpaare, wohingegen die disynaptischen Basis mit ihrer typischen Doughnut-ähnlichen Form für Bindungen im Molekül stehen.

8.6 [K([2.2.2]crypt)]₃[Bi₃Cr₂(CO)₆]·5NH₃

8.6.1 Darstellung und Einkristallstrukturbestimmung

Die Verbindung konnte in Form von schwarzen, plattenartigen Kristallen aus der Reaktion zwischen K₅Bi₄ (50 mg, 0.048 mmol), [2.2.2]crypt (91 mg, 0.24 mmol) und Cr(CO)₃(η⁶-C₆H₆) (31 mg, 0.15 mmol) im Verhältnis 1:5:3 aus flüssigem Ammoniak isoliert werden. Die Messung erfolgte an einem SuperNova Einkristallröntgendiffraktometer (Mo-K_α, λ = 0.71073 Å, Eos-Detektor) von *Agilent Technologies*. Die Strukturlösung gelang mittels ShelXT in der Raumgruppe *P*2₁/*n* und die Verfeinerung mittels ShelXL. Als graphische Oberfläche wurde OLEX² verwendet. Übersehene Symmetrieelemente und Verzwilligungen konnten mit Hilfe der Software PLATON ausgeschlossen werden. Die H-Atome der Chelatliganden wurden mittels des AFIX23-Befehls (CH₂) konstruiert und mittels Reitermodell verfeinert. Die H-Atome an den Ammoniakmolekülen konnten nicht in der Differenzfourierkarte gefunden werden. Aus der ähnlichen Reaktion mit

Tab. 8.12 – Daten zur Messung und Verfeinerung von [K([2.2.2]crypt)]₃[Bi₃Cr₂(CO)₆]·5NH₃.

Kristallographische Daten			
Summenformel	C ₆₀ H ₁₀₈ Bi ₃ Cr ₂ K ₃ N ₁₁ O ₂₄	molare Masse [g/mol]	2215.81
Kristallsystem	monoklin	Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>
Elementarzelle	<i>a</i> = 17.0275(7) Å	<i>α</i> = 90°	
	<i>b</i> = 23.8484(9) Å	<i>β</i> = 97.155(4)°	
	<i>c</i> = 20.9234(10) Å	<i>γ</i> = 90°	
Volumen [Å ³]	8430.4(6)	<i>Z</i> , <i>ρ</i> [g/cm ³]	4, 1.746
<i>μ</i> [mm ⁻¹]	6.712	<i>F</i> (000)	4364.0
Kristallgröße [mm]	0.2001 × 0.1126 × 0.0555	Kristallfarbe	schwarz
Temperatur [K]	123.0(2)	Messgerät	SuperNova
Röntgenquelle, λ [Å]	Mo-K _α , 0.71073	2 <i>θ</i> -Bereich [°]	6.41–52.04
<i>hkl</i> -Bereich	−20 ≤ <i>h</i> ≤ 21		
	−29 ≤ <i>k</i> ≤ 29		
	−25 ≤ <i>l</i> ≤ 25		
Refl. alle / unabh.	81905 / 16564	Absorptionskorrektur	C.&R.
Daten / Restr. / Par.	16564/0/964	<i>R</i> _{int}	15.78 %
<i>R</i> ₁ , <i>ωR</i> ₂ [<i>F</i> ² > 2σ(<i>F</i> ²)]	7.14 %, 13.82 %	Compl.	100 %
<i>R</i> ₁ , <i>ωR</i> ₂ (alle Daten)	11.98 %, 15.51 %	GooF	1.100
Δ <i>ρ</i> _{max/min} [e·Å ⁻³]	1.72/−1.87		

den gleichen Edukten, aber einem stöchiometrischen Verhältnis von 1:5:1, wurde die Verbindung [K([2.2.2]crypt)]₃[(η³-Bi₃)Cr(CO)₃]·10NH₃ isoliert (siehe Abschnitt 8.5).

8.6.2 Strukturbeschreibung

Die asymmetrische Einheit umfasst die fehlgeordnete anionische Einheit $[Bi_3Cr_2(CO)_6]^{3-}$, drei $[K([2.2.2]crypt)]^+$ -Kationenkomplexe und fünf Kristallammoniakmoleküle. Die anionische Einheit kann als $2n+2$ -*closo*-Cluster mit einer verzerrt trigonal bipyramidalen Form betrachtet werden, bei der sich zwei Bi-Atome an den apikalen Positionen und ein Bi-, sowie zwei Cr-Atome in der äquatorialen Ebene befinden (siehe [1], Seiten 1071 und 1233-1235). Die Koordinationssphäre der Chromatome wird dabei von jeweils drei

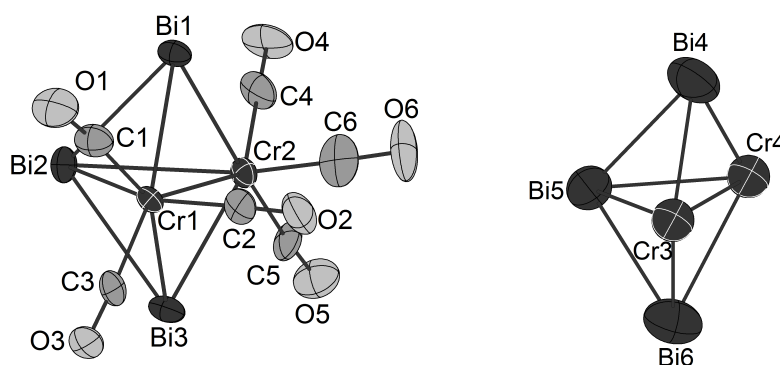


Abb. 8.15 – Die anionische Einheit $[Bi_3Cr_2(CO)_6]^{3-}$ in $[K([2.2.2]crypt)]_3Bi_3Cr_2(CO)_6 \cdot 5NH_3$ (links) und die fehlgeordnete Komponente (rechts). Ellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Carbonylliganden abgesättigt. Eine andere Betrachtungsmöglichkeit der anionischen Einheit findet sich in der Diskussion von *Sevov et al.* [193] Darin wird das Bi_3^{3-} -Trimer als Ozon-analoge Verbindung mit mesomeren Grenzformen nach $[Bi-Bi=Bi]^{3-} \longleftrightarrow [Bi=Bi-Bi]^{3-}$ und einer Bindungsordnung von 1.5 formuliert. Die schweren Atome Bismut und Chrom weisen nach Anwenden des *mSplit*-Befehls eine Besetzung von 91% auf. Die zweite Komponente kann somit auf 9% verfeinert werden. Aufgrund der nur moderaten Qualität des Kristalls war es nicht möglich die Leichtatome der Carbonylliganden für die zweite Komponente als Maxima in der Differenzfourierkarte zu finden oder die Chromatome anisotrop zu verfeinern. Die Haupt- und Nebenkomponekte der anionischen Einheit finden sich in Abbildung 8.15, ausgewählte Bindungsabstände und -winkel in Tabelle 8.13. Die Bi–Bi-Abstände betragen 2.9623(1) und 2.9977(1) Å und liegen damit unterhalb des Bereichs von bekannten Bi–Bi-Einfachbindungen [29]. Sie stimmen, wie zu erwarten, mit den delokalisierten Bi–Bi-Bindungen im von *Sevov et al.* veröffentlichten $[Bi_3Cr_2(CO)_6]^{3-}$ -Anion [193] oder mit denen im Bi_4^{4-} -Anion überein. [185, 186] Die Bi–Cr-Abstände können in zwei Gruppen unterteilt werden. Während die apikalen Bismutatome durchschnittliche Abstände von 2.70 Å zu den Chromato-

Tab. 8.13 – Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°] in der Hauptkomponente von $[\text{Bi}_3\text{Cr}_2(\text{CO})_6]^{3-}$.

Atome	Abstand	Atome	Winkel
Bi1–Bi2	2.9623(1)	Bi1–Bi2–Bi3	92.715(2)
Bi2–Bi3	2.9977(1)	Bi1–Cr1–Bi3	105.802(2)
Cr1–Cr2	3.0958(1)	Bi1–Cr2–Bi3	105.981(2)
Bi1–Cr1	2.7128(1)	Cr1–Bi2–Cr2	62.279(2)
Bi1–Cr2	2.7221(1)	Bi2–Cr1–Cr2	58.463(2)
Bi2–Cr1	3.0058(1)	Cr1–Cr2–Bi2	59.258(2)
Bi2–Cr2	2.9807(1)	Cr2–Cr1–Bi1	55.418(2)
Bi3–Cr1	2.6949(1)	Cr2–Cr1–Bi3	54.586(2)
Bi3–Cr2	2.6791(1)	Cr1–C1–O1	175.107(4)
Cr1–C1	1.8298(1)	Cr2–C4–O4	173.692(5)
C1–O1	1.1743(1)		

men aufweisen, ist der mittlere Abstand zwischen dem äquatorialen Bismutatatom und den Chromatomen mit 2.99 Å deutlich länger. Der Cr–Cr-Abstand beträgt 3.0958 Å und ist damit viel länger als der im Cr-Metall (2.58 Å, siehe [22], Seiten 1858 und 1864). Die Winkel innerhalb der Dreiecksfläche weichen erwartungsgemäß leicht von den idealen 60° ab. Die zu 9% vorliegende zweite Komponente zeigt Bi–Bi-Abstände von 2.8931(1) Å für Bi4–Bi5 und 2.8016(1) Å für Bi5–Bi6 sowie einen Cr3–Cr4-Abstand von 3.0618(1) Å. Die Bi–Cr-Abstände in axialer Richtung betragen 2.7342(1) Å für Bi4–Cr3, 2.4779(1) Å für Bi4–Cr4, 2.6226(1) Å für Bi6–Cr3 und 2.9698(1) Å für Bi6–Cr4 und in der Äquatorialebene 2.7840(1) Å für Bi5–Cr3 und 2.8429(1) Å für Bi5–Cr4. Neben diesen stark voneinander abweichenden Bindungslängen findet man auch Winkel innerhalb der Dreiecksfläche, die sich von den idealen 60° unterscheiden. Die Werte liegen bei 57.964(1)° für Bi5–Cr3–Cr4, 56.113(1)° für Cr3–Cr4–Bi5 und 65.923(1)° für Cr4–Bi5–Cr3. Die Gesamtladung des Käfigs, welche formal den drei Bi-Atomen zugeordnet wird, wird durch drei $[(\text{K}[2.2.2]\text{crypt})]^+$ -Kationenkomplexe kompensiert. Die Kaliumatome liegen dabei mittig in den Chelatmolekülen und weisen, übereinstimmend mit der Literatur, durchschnittliche K–O- und K–N-Abstände von 2.85 Å und 2.99 Å auf. [133].

8.7 $[\text{Cs}([2.2.2]\text{crypt})]_2[\text{Bi}_2\text{Fe}_2(\text{CO})_6]\cdot 3\text{NH}_3$

8.7.1 Darstellung und Einkristallstrukturbestimmung

Diese Verbindung konnte in Form von schwarzen, plattenartigen Kristallen aus der Reaktion zwischen Cs_5Bi_4 (40 mg, 0.03 mmol), $[2.2.2]\text{crypt}$ (50 mg, 0.13 mmol) und $\text{Fe}(\text{CO})_3(\eta^4\text{-C}_8\text{H}_8)$ (13 mg, 0.05 mmol) im Verhältnis 1:5:2 aus flüssigem Ammoniak isoliert werden. Die Messung erfolgte an einem SuperNova Einkristallröntgendiffraktometer (Mo- K_α , $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$, Eos-Detektor) von *Agilent Technologies*. Die Strukturlösung gelang mittels ShelXT in der Raumgruppe $Pna2_1$ und die Verfeinerung mittels ShelXL. Als graphische Oberfläche wurde OLEX² verwendet. Übersehene Symmetrieelemente und Verzwillingungen konnten mit Hilfe der Software PLATON ausgeschlossen werden. Die H-Atome wurden mittels des AFIX23-Befehls (CH_2) konstruiert und mittels Reitermodell verfeinert. Die H-Atome der Ammoniakmoleküle konnten nicht in der Differenzfourierkarte lokalisiert werden.

Tab. 8.14 – Daten zur Messung und Verfeinerung von $[\text{Cs}([2.2.2]\text{crypt})]_2[\text{Bi}_2\text{Fe}_2(\text{CO})_6]\cdot 3\text{NH}_3$.

Kristallographische Daten			
Summenformel	$\text{C}_{60}\text{H}_{72}\text{Bi}_2\text{Fe}_2\text{Cs}_2\text{N}_7\text{O}_{18}$	molare Masse [g/mol]	440.77
Kristallsystem	orthorhombisch	Raumgruppe	$Pna2_1$
Elementarzelle	$a = 21.5653(2) \text{ \AA}$	$\alpha = 90^\circ$	
	$b = 14.07080(10) \text{ \AA}$	$\beta = 90^\circ$	
	$c = 20.2336(2) \text{ \AA}$	$\gamma = 90^\circ$	
		$Z, \rho [\text{g/cm}^3]$	4, 1.902
Volumen [\AA^3]	6139.70(9)	F(000)	3380.0
$\mu [\text{mm}^{-1}]$	7.413	Kristallfarbe	schwarz
Kristallgröße [mm]	$0.075 \times 0.102 \times 0.245$	Messgerät	SuperNova
Temperatur [K]	123.0(2)	2θ -Bereich [$^\circ$]	6.68–54.97
Röntgenquelle, $\lambda [\text{\AA}]$	Mo- K_α , 0.71073		
hkl -Bereich	$-27 \leq h \leq 28$		
	$-17 \leq k \leq 17$		
	$-26 \leq l \leq 26$		
Refl. alle / unabhäng.	81131 / 13899	Absorptionskorrektur	Gauß
Daten / Restr. / Par.	13899/1/658	R_{int}	4.20 %
$R_1, \omega R_2 [F^2 > 2\sigma(F^2)]$	2.57 %, 5.68 %	Compl.	100 %
$R_1, \omega R_2$ (alle Daten)	2.95 %, 5.84 %	GooF	1.030
$\Delta\rho_{\text{max/min}} [\text{e}\cdot\text{\AA}^{-3}]$	2.15/-1.13		

8.7.2 Strukturbeschreibung

Die asymmetrische Einheit umfasst das Anion $[\text{Bi}_2\text{Fe}_2(\text{CO})_6]^{2-}$, zwei $[\text{Cs}([2.2.2]\text{crypt})]^+$ -Kationenkomplexe und drei Kristallammoniakmoleküle. Das Anion kann auf zwei unterschiedliche Weisen betrachtet werden (siehe Abb. 8.16). Bei der Annahme eines elektronenpräzisen Teilchens werden die 8 Elektronen eines Fe-Atoms durch 3×2 Elektronen der Carbonylliganden, 3×1 Elektronen der Fe–Fe beziehungsweise Fe–Bi-Bindungen und durch ein Elektron der Ladung zu insgesamt 18 Valenzelektronen komplettiert (siehe [22], Seite 1588). Die 5 Elektronen eines Bi-Atoms werden durch 3×1 Elektronen der Bi–Bi beziehungsweise Bi–Fe-Bindungen auf 8 Valenzelektronen vervollständigt. Betrachtet man das Teilchen als Elektronenmangelverbindung, können die Wade-Mingos-Regeln angewendet werden (siehe [1], Seiten 1071 und 1233-1235). Es ergibt sich ein $2n+4$ -*nido*-Cluster mit 12 Gerüstelektronen. Die Struktur leitet sich damit von einem fünf-atomigen Cluster ab, bei dem eine Ecke nicht besetzt ist. Der $[\text{Bi}_2\text{Fe}_2]^{2-}$ -Kern ist damit ein leicht verzerrter Tetraeder mit unterschiedlichen Bindungslängen. Die

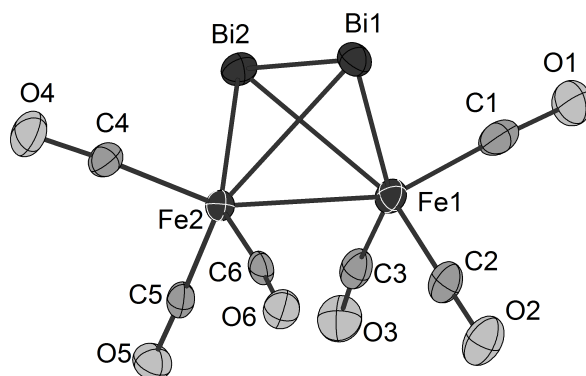


Abb. 8.16 – Die anionische Einheit $[\text{Bi}_2\text{Fe}_2(\text{CO})_6]^{2-}$ in $[\text{Cs}([2.2.2]\text{crypt})]_2[\text{Bi}_2\text{Fe}_2(\text{CO})_6] \cdot 3\text{NH}_3$. Ellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Bi–Fe-Bindungswerte betragen 2.6813(10) Å für Bi2–Fe2, 2.6821(9) Å für Bi1–Fe2, 2.6761(10) Å für Bi2–Fe1 sowie 2.6870(9) Å für Bi1–Fe1. Sie stimmen mit den entsprechenden Abständen in den Clustern $[\text{Et}_4\text{N}][(\mu\text{-H})\text{Fe}_2(\text{CO})_6\text{Bi}_2(\mu\text{-Fe}(\text{CO})_4)]$ [198] und $[\text{Et}_4\text{N}][\text{Fe}_2(\text{CO})_6\text{Bi}_2(\mu\text{-Co}(\text{CO})_4)]$ [201] überein. Die C–O-Abstände reichen von 1.150(8) bis 1.174(8) Å und die Fe–Fe-Bindung liegt bei 2.7137(14) Å. Auffallend kurz ist der Bi–Bi-Abstand mit 2.8432(3) Å im Vergleich zu den analogen Abständen in den oben genannten Clustern mit 3.102(1) und 3.092(2) Å. Die in den publizierten Exemplaren vorhandenen überbrückenden Liganden spielen eine große Rolle bei der Elektronenverteilung in den Clustern. Die Elektronendonierung vom $[\text{Fe}(\text{CO})_4]^-$ -

Ligand in das σ^* -Orbital der Bi–Bi-Bindung beziehungsweise vom σ -Orbital der Bi–Bi-Bindung zum $[Co(CO)_4]$ -Ligand führt zu einer deutlichen Verlängerung dieses Bi–Bi-Abstands. Die Abwesenheit dieser Einflüsse lässt im isolierten $[Fe_2Bi_2]^{2-}$ -Kern einen sehr kurzen Bi–Bi-Abstand und damit eine Annäherung an die Bi–Fe- und Fe–Fe-Bindungslängen zu. Dadurch fällt in diesem Cluster die Verzerrung der tetraedrischen Struktur geringer aus. Insgesamt ist der Doppelbindungscharakter der Bi–Bi-Bindung so hoch, dass man den Abstand mit einer isolierten Bi–Bi-Doppelbindung vergleichen kann. [183, 184]. Eine ähnlich kurze As–As-Bindung findet man im tetraedrisch aufgebauten $As_2Co_2(CO)_6$ -Cluster. [224] Die Gesamtladung des Clusters wird durch zwei $[Cs([2.2.2]crypt)]^+$ -Kationenkomplexe kompensiert. Die Caesiumatome sind dabei mitig in den Chelatmolekülen von jeweils sechs Sauerstoff- und zwei Stickstoffatomen mit mittleren Cs–O-Abständen von 2.97 Å und Cs–N-Abständen von 3.04 Å koordiniert. Auch diese Werte stimmen mit der Literatur überein. [122]

8.8 Zusammenfassung

Aus Umsetzungen der metallischen Phasen $A_5\text{Bi}_4$ ($A = \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$) in flüssigem Ammoniak konnten mehrere unterschiedliche Verbindungen isoliert und charakterisiert werden. $\text{RbBi} \cdot \text{NH}_3$ stellt dabei die isostrukturelle Verbindung zu *T. Hanauers* $\text{KBi} \cdot \text{NH}_3$ dar (siehe Abschnitt 8.2, [29, 225]). Das vorliegende Motiv der eindimensionalen, helikalen $[\text{Bi}^-]$ -Stränge ist für die binären Festkörper AE ($A = \text{Li-Cs}$, $E = \text{P-Bi}$) lange bekannt, konnte aber bisher nicht in Solvatstrukturen entdeckt werden. [44] Die in Lösung häufiger auftretende Spezies ist die isolierte Bi_2^{2-} -Hantel, [184] welche in dieser Arbeit als $[\text{K}([2.2.2]\text{crypt})]$ - (siehe Abschnitt 8.4) und als $[\text{Rb}([2.2.2]\text{crypt})]$ -Verbindung (siehe Abschnitt 8.3) in neuen Zellpackungen vorgestellt wurde. Bei Reaktionen mit den heteroleptischen Carbonylkomplexen $\text{Cr}(\text{CO})_3(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)$ und $\text{Mo}(\text{CO})_3(\eta^6\text{-C}_7\text{H}_8)$ entstanden *piano stool*-Komplexe. Sie zeichnen sich dadurch aus, dass neben drei Carbonylliganden auch der cyclische Bi_3^{3-} -Ligand am Zentralatom Cr oder Mo koordiniert ist (siehe Abschnitt 8.5, [192]). Obwohl es bereits *piano stools* mit η^3 -koordinierten P_3 -, As_3 - oder Sb_3 -Ringliganden in der Literatur gibt (siehe Einführung zu diesem Kapitel), stellen diese zwei isostrukturellen Verbindungen die ersten Bi-Varianten dar. Der in Abschnitt 8.6 diskutierte Cluster enthält ebenfalls eine Bi_3 -Einheit, welche allerdings aufgrund der veränderten Bindungswinkel eher als Ozon-analoge Verbindung oder als Bestandteil eines $2n+2$ -*closo*-Clusters mit zwei Chromatomen und einer trigonal bipyramidalen Form betrachtet werden kann. Die Koordinationssphären dieser Cr-Atome werden durch jeweils drei Carbonylliganden abgesättigt. Diese Verbindung stellt das Ammoniak-haltige Analogon zu *Sevovs* Verbindung dar. [193] Die zuletzt diskutierte Eisen-Bismut-Verbindung beinhaltet den isolierten $[\text{Bi}_2\text{Fe}_2(\text{CO})_6]^{2-}$ -Cluster (siehe Abschnitt 8.7). Er kann als elektronenpräzises Teilchen betrachtet werden, bei dem zwei $[\text{Fe}(\text{CO})_3]^-$ -Einheiten 18 und zwei Bi-Atome 8 Valenzelektronen erreichen (siehe [22], Seite 1588). Eine andere Betrachtungsweise bieten die Wade-Mingos-Regeln, bei der sich für die Elektronenmangelverbindung ein $2n+4$ -*nido*-Cluster mit tetraedrischer Struktur ergibt. Der Bi–Bi-Abstand ist in dieser Verbindung annähernd so kurz wie bei einer Bi_2^{2-} -Hantel.

9 Carbonylmetallate der Chromgruppe

Kapitelübersicht

Tab. 9.1 – Übersicht über die im Kapitel diskutierten Verbindungen.

Verbindung	
$[A_3(NH_3)_9(NCO)][M(CO)_5]$, $M = Cr, Mo, W$; $A = K, Rb$	Abschnitt 9.2
$[A([2.2.2]crypt)]_2[M(CO)_5] \cdot 5NH_3$, $M = Cr, Mo$; $A = K, Rb$	Abschnitt 9.3
$[Cs([2.2.2]crypt)]_2[Mo(CO)_5]$	Abschnitt 9.4
$[K([2.2.2]crypt)]_3[M_2(CO)_6(\mu_2-OH)_3] \cdot xNH_3$, $M = Mo$, $x = 3$; $M = W$, $x = 4.5$	Abschnitt 9.5
$[Cs([2.2.2]crypt)]_2[Mo(CO)_3(NH_3)(\mu_2-NH_2)]_2 \cdot 6NH_3$	Abschnitt 9.6
$[K([2.2.2]crypt)]_4[Cr_4(CO)_{12}(\mu_3-OH)_4] \cdot 19NH_3$	Abschnitt 9.7

9.1 Einführung

Das Forschungsgebiet der Metallcarbonylkomplexe ist seit über einem Jahrhundert bekannt und breit in der Literatur diskutiert. Einer der aktuellsten Übersichtsartikel stammt von *John E. Ellis* aus dem Jahr 2003. [226] Seit den Synthesen der ersten Nickel- und Eisen-Carbonylkomplexe durch *Mond et al.* [227–229] (nahezu zeitgleich auch durch *Berthelot* [230]) in den Jahren 1890 und 1891, sind zahlreiche, weitere Exemplare veröffentlicht worden. In ihren Experimenten leiteten *Mond et al.* bei 350 °C bis 450 °C gasförmiges Kohlenmonoxid über feinverteiltes elementares Nickel und erhielten daraus ein schwarzes Pulver. Erst einige Jahre später konnte *Irving Langmuir*, durch *Alfred Werners* Vordenken, die Zusammensetzung der Komplexe auf Ni(CO)_4 und Fe(CO)_5 definieren. 1932 gelang die IR-spektroskopische Analyse der CO-Schwingungen und kurz darauf folgte der Beweis für die Existenz von Ni(CO)_4 und Fe(CO)_5 mittels Elektronenbeugung. [231–233] Die systematischen, von *Walter Hieber* und *Helmut Behrens* durchgeführten Versuche zu Synthese und Reaktionsverhalten von Metallcarbonylkomplexen lieferten die wohl bedeutendsten Ergebnisse auf den Themengebieten der Carbonyle und Carbonylate. [33, 234, 235] Metallcarbonylkomplexe sind für die Übergangsmetalle der Gruppen vier bis elf bekannt und folgen der 18-Valenzelektronenregel (siehe [22], Seite 1588). Sie nehmen, entsprechend der Anzahl ihrer Carbonylliganden und der schwachen, nichtgerichteten Ligand-Ligand-Wechselwirkungen, typische Molekülgestalten an (siehe [22], Seiten 2108–2119). Dazu gehören der Tetraeder, die trigonale Bipyramide und der Oktaeder. Neben einkernigen Metallcarbonylen gibt es auch dimere und mehrkernige Verbindungen, wie zum Beispiel das $\text{Co}_2(\text{CO})_8$. [236–238] Diese Verbindungen erhalten ihre Stabilität durch das Ausbilden von *M–M*-Bindungen oder durch verbrückende CO-Liganden. Besonderes Interesse gilt Metallcarbonylkomplexen, da sie als Ausgangsstoffe für die Synthese negativ geladener Carbonylmetallate, auch genannt Metallcarbonylate, eingesetzt werden können. *Sir James Dewar* war der Erste, dem es wahrscheinlich schon 1905 gelang, wenn auch ohne direkten Beweis, ein Metallcarbonylanion darzustellen. [239] Man weiß allerdings aus heutigen Versuchen, dass seine damalige Umsetzung von Fe(CO)_5 mit Hydroxiden oder Alkoxiden fast ausschließlich zu homoleptischen oder substituierten Carbonylaten führten. [240] Die Arbeiten von *Freundlich et al.* Anfang der 1920-er Jahre deuteten darauf hin, dass die Produkte aus Reaktionen von Fe(CO)_5 mit Alkalihydroxiden Eisentetracarbonyl-Einheiten beinhalten. Durch das Ansäuern dieser Verbindungen gelang vermutlich die Synthese des ersten Carbonylhydrids $\text{H}_2\text{Fe(CO)}_4$. [241, 242] *Hieber und Leutert* bestä-

tigten dies durch die Umsetzung von $\text{Fe}(\text{CO})_5$ mit Stickstoffbasen wie Ethylendiamin oder Sauerstoffbasen wie Natriumhydroxid. [243, 244] Letztere ist heute unter dem Begriff *Hiebersche Basenreaktion* bekannt. Auf die gleiche Art konnten sie das $\text{HCo}(\text{CO})_4$ aus dem Metallcarbonyldimer $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ synthetisieren. [245, 246] Seit den 1940-er Jahren ist die Darstellung der Alkalimetallderivate dieser beiden Carbonylate bekannt. *Hieber et al.* setzten dazu die Carbonylhydride mit Kaliumamid in flüssigem Ammoniak um und erhielten dadurch das $\text{K}_2[\text{Fe}(\text{CO})_4]$ und das $\text{K}[\text{Co}(\text{CO})_4]$. [247] *Behrens et al.* gelang unabhängig davon die Darstellung der Natrium-analogen Verbindungen durch die direkte Reduktion der neutralen Komplexe $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ und $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ mit Natrium im gleichen Lösungsmittel. [248–250] Einige Jahre später beschrieben *Behrens et al.* die Synthese eines frühen Übergangsmetallcarbonylats, des $\text{Na}_2[\text{Cr}(\text{CO})_5]$, durch die direkte Reduktion des Hexacarbonyls in flüssigem Ammoniak, [32, 33] und *Hieber et al.* die Basen-vermittelte Synthese des $[\text{Mn}(\text{CO})_5]^-$ aus dem $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ -Dimer. [251] Die Darstellung des ersten Gruppe 5 Metallcarbonylats $[\text{V}(\text{CO})_6]^-$ gelang 1960 über die Methode der reduktiven Carbonylierung. Dazu wurde VCl_3 mit elementarem Magnesium unter CO-Druck in Pyridin zur Reaktion gebracht. [252] Das erste Metallcarbonylat der 4. Gruppe $[\text{Zr}(\text{CO})_6]^{2-}$ wurde über die sogenannte Naphthalin-vermittelte Route, also mit KC_{10}H_8 und durch die Zugabe von Chelatmolekülen wie [15]Krone-5 oder [2.2.2]crypt synthetisiert. [253] Die Verbindungen $[\text{K}([2.2.2]\text{crypt})]_2[\text{M}(\text{CO})_6]\cdot\text{pyr}$, wobei *M* für Ti, Zr und Hf steht, sowie $\text{Na}_2\text{Fe}(\text{CO})_4\cdot 1.5\text{diox}$ [254], $\text{K}_2[\text{Fe}(\text{CO})_4]$ und $[\text{Na}([2.2.2]\text{crypt})]_2[\text{Fe}(\text{CO})_4]$ [255] konnten beispielsweise mit Hilfe der Einkristallröntgenstrukturanalyse charakterisiert werden. [256] Eine Auswahl an Carbonylmetallaten ist in Tabelle 9.2 aufgelistet. Bis heute werden immer wieder neue Carbonylate entdeckt, so auch das erste Metallcarbonylat aus der 10. Gruppe, das $[\text{Ni}(\text{CO})_3]^{2-}$. Es wurde 2018 von *Korber et al.* aus der Reaktion zwischen $\text{Ni}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)_2$, $\text{K}_6\text{Rb}_6\text{Ge}_{17}$ und Chelatmitteln, isoliert und via Einkristallröntgenstrukturanalyse charakterisiert. [21] Damit konnte erneut gezeigt werden, dass sich Zintlphasen als Reduktionsmittel eignen, wie es schon *O. Härtl* in seiner Dissertation 2012 anhand der Reduktion von $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ mit K_4Ge_9 beschrieb. [257] Ein besonderes Augenmerk soll an dieser Stelle nochmal auf die Carbonylmetallate der 6. Gruppe gelegt werden. Wie *Behrens et al.* und *Büchner* berichteten, reagiert Kohlenmonoxid mit Alkalimetallen in flüssigem Ammoniak zum Acetylendiolat $\text{A}_2[\text{O}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{O}]$. [31–33, 258–261] Die direkten Reduktionen der Hexacarbonyle $\text{M}(\text{CO})_6$ mit Alkalimetallen, bei denen Kohlenmonoxid freigesetzt wird, führen dementsprechend zum gleichen Produkt. Weiterhin wird beschrieben, dass ein Mehrverbrauch an Alkalimetall durch die Bildung von Alkalimetallamid aus

der Reaktion mit Ammoniak verursacht wird. [31] Um eine vollständige Reduktion der $M(\text{CO})_6$ sicherzustellen, müssen deshalb drei Äquivalente Alkalimetall eingesetzt werden. [33, 262] Obwohl die Anionen mit der Summenformel $[M(\text{CO})_5]^{2-}$ ($M = \text{Cr, Mo, W}$) in der Literatur oft in gelöster Form oder als Pulver für Umsetzungen verwendet werden und auch Darstellungsmethoden dokumentiert sind, [263] ist die Kristallstruktur des Pentacarbonylchromats erst seit dem Jahr 2011 bekannt. [264] *Xu et al.* setzten dabei $\text{Cr}(\text{CO})_6$ mit der nominellen Phase $\text{K}_3\text{Cd}_2\text{Sb}_2$ und [2.2.2]crypt in Ethylendiamin um und erhielten das $[\text{K}([2.2.2]\text{crypt})]_2[\text{Cr}(\text{CO})_5]^-$ -en. Die Kristallstruktur des Pentacarbonylwolframats $[\text{Na}([2.2.1]\text{crypt})]_2[\text{W}(\text{CO})_5]^-$ ist seit 1985 veröffentlicht. [265] Es konnte aus der Reaktion zwischen $\text{W}(\text{CO})_6(\text{NMe}_3)$, $\text{NaC}_{10}\text{H}_8$ und [2.2.1]crypt isoliert werden. Auf dem gleichen Weg konnte die Mo-Spezies dargestellt werden, es sind allerdings keine Strukturdaten bekannt. [263] Im Rahmen dieser Doktorarbeit wurden die Hexacarbonyle der Chromgruppe mit jeweils drei Äquivalenten Kalium, Rubidium oder Caesium in flüssigem Ammoniak reduziert. Die aus den erfolgreichen Umsetzungen gewonnen Kristallstrukturen werden in Abschnitt 9.2 vorgestellt und diskutiert. Daneben wurden die gleichen Reaktionen mit dem Chelatmittel [2.2.2]crypt durchgeführt. Auch hieraus konnten einige Einkristalle isoliert und charakterisiert werden (siehe Abschnitt 9.3). Außerdem lieferte der Einsatz von Cs_5Bi_4 zur Reduktion des heteroleptischen Metallcarbonyls $\text{Mo}(\text{CO})_3(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{H}$ eine Caesium-Variante des $[\text{Mo}(\text{CO})_5]^{2-}$ (siehe Abschnitt 9.4).

Neben Carbonylalten mit Reduktionsgraden von -1 und -2 , gibt es auch die höher reduzierten Spezies -3 und -4 , welche zu Ehren von *John E. Ellis*, als *Ellis-Carbonylate*

Tab. 9.2 – Einige ein- und mehrkernige Carbonylmetallate der 6. bis 10. Gruppe.

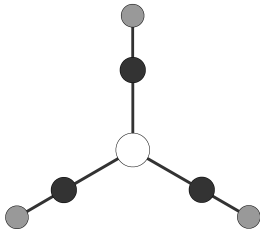
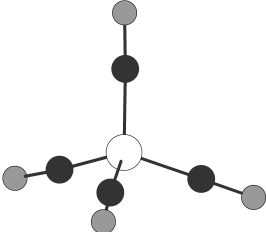
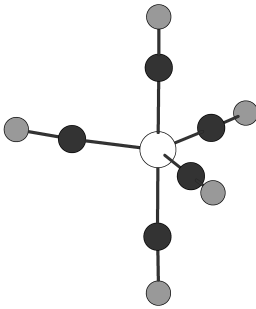
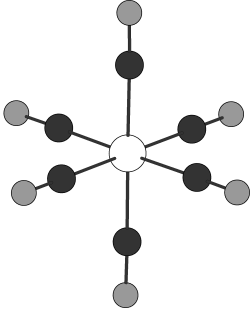
n	Cr, Mo, W	Mn, Tc, Re	Fe, Ru, Os	Co, Rh, Ir	Ni, Pd, Pt
1	$[\text{M}(\text{CO})_5]^{2-}$ $[\text{M}(\text{CO})_4]^{4-}$	$[\text{M}(\text{CO})_5]^-$ $[\text{M}(\text{CO})_4]^{3-}$	$[\text{M}(\text{CO})_4]^{2-}$ —	$[\text{M}(\text{CO})_4]^-$ $[\text{M}(\text{CO})_3]^{3-}$	$[\text{Ni}(\text{CO})_3]^{2-}$ —
2	$[\text{M}_2(\text{CO})_{10}]^{2-}$	$[\text{M}_2(\text{CO})_9]^{2-}$	$[\text{Fe}_2(\text{CO})_8]^{2-}$	—	$[\text{Ni}_2(\text{CO})_6]^{2-} (?)$
3	$[\text{M}_3(\text{CO})_{14}]^{2-}$	$[\text{M}_3(\text{CO})_{12}]^{3-}$ $[\text{M}_3(\text{CO})_{14}]^-$	$[\text{Fe}_3(\text{CO})_{11}]^{2-}$	$[\text{Co}_3(\text{CO})_{10}]^-$	$[\text{Ni}_3(\text{CO})_8]^{2-} (?)$
4	$[\text{M}_4(\text{CO})_{17}]^{2-} (?)$	$[\text{Re}_4(\text{CO})_{16}]^{2-}$	$[\text{M}_4(\text{CO})_{13}]^{2-}$ $[\text{Ru}_4(\text{CO})_{12}]^{4-}$	$[\text{Rh}_4(\text{CO})_{11}]^{2-}$ $[\text{Ir}_4(\text{CO})_{11}]^{2-}$	—
5	$[\text{Mo}_5(\text{CO})_{19}]^{2-} (?)$	—	$[\text{Os}_5(\text{CO})_{15}]^{2-}$	$[\text{Rh}_5(\text{CO})_{15}]^{2-}$	$[\text{Ni}_5(\text{CO})_{12}]^{2-}$
6	—	—	$[\text{Ru}_6(\text{CO})_{18}]^{2-}$ $[\text{Os}_6(\text{CO})_{18}]^{2-}$	$[\text{M}_6(\text{CO})_{15}]^{2-}$ $[\text{Co}_6(\text{CO})_{14}]^{4-}$ $[\text{Rh}_6(\text{CO})_{14}]^{4-}$	$[\text{Ni}_6(\text{CO})_{12}]^{2-}$ $[\text{Pt}_6(\text{CO})_{12}]^{2-}$

Der Tabelleninhalt ist aus [22] entnommen und wurde um das $[\text{Ni}(\text{CO})_3]^{2-}$ erweitert.

bezeichnet werden. Die Darstellung des ersten einkernigen Trianions $[\text{Mn}(\text{CO})_4]^{3-}$ verlief eher zufällig durch die Reduktion von $\text{Mn}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_3$ mit Natrium. [266] Unter den selben Bedingungen, aber durch Reduktion der $[\text{M}(\text{CO})_5]^-$ -Spezies von Mangan und Rhenium, konnten die jeweiligen Trianionen synthetisiert werden. [267, 268] Ähnliche Reduktionen, bei niedrigen Reaktionstemperaturen, führten zu den Carbonylmetallaten der 9. Gruppe als $[\text{M}(\text{CO})_3]^{3-}$ ($M = \text{Co}, \text{Rh}, \text{Ir}$) [269] und der 5. Gruppe als $[\text{M}(\text{CO})_5]^{3-}$ ($M = \text{V}, \text{Nb}, \text{Ta}$). [270, 271] Das erste Tetraanion $[\text{Cr}(\text{CO})_4]^{4-}$ wurde ebenfalls von *Ellis et al.*, aus der Reaktion von $\text{Cr}(\text{CO})_4(\text{TMEDA})$ mit vier Äquivalenten Natrium in flüssigem Ammoniak als $\text{Na}_4[\text{Cr}(\text{CO})_4]$ dargestellt. Auf die gleiche Weise gelang die Synthese der Molybdän und Wolfram Spezies. [272]

Neben einkernigen Carbonylmetallaten die der 18-Valenzelektronenregel folgen gibt es, wie bei den neutralen Komplexen, auch zwei- und mehrkernige Spezies, wie zum Beispiel das $[\text{Cr}_2(\text{CO})_{10}]^{2-}$ im $[\text{Na}([2.2.2]\text{crypt})]$ -Salz. [273] Einkernige Carbonylmetallate weisen die gleichen Strukturen wie deren isovalenzelektronischen Metallcarbonyle auf (siehe Tab. 9.3). Gleiches gilt für zwei- und dreikernige Carbonylmetallate. Während

Tab. 9.3 – Struktur motive in einkernigen isovalenzelektronischen Metallcarbonylen und Carbonylmetallaten.

trigonal	tetraedrisch	trigonal bipyramidal	oktaedrisch
			
$[\text{M}(\text{CO})_3]^{3-}$ ($M = \text{Co}, \text{Ir}, \text{Rh}$), $[\text{Ni}(\text{CO})_3]^{2-}$	$[\text{M}(\text{CO})_4]^{4-}$ ($M = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$), $[\text{M}(\text{CO})_4]^{3-}$ ($M = \text{Mn}, \text{Tc}, \text{Re}$), $[\text{M}(\text{CO})_4]^{2-}$ ($M = \text{Fe}, \text{Ru}, \text{Os}$), $[\text{M}(\text{CO})_4]^-$ ($M = \text{Co}, \text{Rh}, \text{Ir}$), $\text{M}(\text{CO})_4$ ($M = \text{Ni}, \text{Pd}, \text{Pt}$)	$[\text{M}(\text{CO})_5]^{3-}$ ($M = \text{V}, \text{Nb}, \text{Ta}$), $[\text{M}(\text{CO})_5]^{2-}$ ($M = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$), $[\text{M}(\text{CO})_5]^-$ ($M = \text{Mn}^*, \text{Tc}, \text{Re}$), $\text{M}(\text{CO})_5$ ($M = \text{Fe}, \text{Ru}, \text{Os}$)	$[\text{M}(\text{CO})_6]^{2-}$ ($M = \text{Ti}, \text{Zr}, \text{Hf}$), $[\text{M}(\text{CO})_6]^-$ ($M = \text{V}, \text{Nb}, \text{Ta}$), $\text{M}(\text{CO})_6$ ($M = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$)

* $[\text{Mn}(\text{CO})_5]^-$ ist als PPh_4^+ -Salz quadratisch pyramidal

$[M_2(CO)_{10}]^{2-}$ ($M = \text{Cr, Mo, W}$) und $M_2(CO)_{10}$ ($M = \text{Mn, Tc, Re}$) den gleichen Aufbau zeigen, haben auch $[\text{Mn}_3(\text{CO})_{12}]^{3-}$ und $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ die gleiche Struktur. Unterscheiden können sich diese isovalenzelektronischen Verbindungen jedoch durch die Stellung der CO-Liganden. Zum Beispiel weist $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ zwei verbrückende und $[\text{Fe}_2(\text{CO})_8]^{2-}$ nur terminale CO-Liganden auf (siehe [22], Seiten 2131-2132). Der Aufbau der meisten vier- bis zehnkernigen Carbonylmetallate lässt sich, wie bei den entsprechenden neutralen Metallcarbonylen, mithilfe der Wade-Mingos-Regeln vorhersagen (siehe [1], Seiten 1071 und 1233-1235). Zum Beispiel bildet das $[\text{Os}_5(\text{CO})_{15}]^{2-}$ mit 12 Gerüstbindungselektronen einen $n+1$ -*closo*-Cluster mit einer trigonal bipyramidalen Struktur aus. Das $[\text{Re}_4(\text{CO})_{16}]^{2-}$ hingegen zeigt mit 14 Gerüstbindungselektronen einen $n+3$ -*arachno*-Cluster, dessen Form sich als zweifach entkappter Oktaeder beschreiben lässt (siehe [22], Seiten 2131-2133).

Neben den angesprochenen Verbindungstypen gibt es unter anderem auch Metallcarbonylkationen, die für die Gruppen sieben bis zwölf bekannt sind. Ein Überblick zu diesen Verbindungen findet sich in [22] auf den Seiten 2136 bis 2146.

Weisen neutrale oder geladene Metallcarbonyle mindestens zwei verschiedene Typen von Liganden auf, spricht man von heteroleptischen Komplexen (siehe [22], Fußnote auf Seite 2109) oder von Metallcarbonylen heterogenen Bautyps. [235] Ein bekanntes negativ geladenes Exemplar ist das $[\text{V}(\text{C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_3]^{2-}$, das zusätzlich einen cyclischen Kohlenwasserstoffrest koordiniert. Es kann durch die direkte Reduktion von $\text{V}(\text{C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_4$ mit Natrium in flüssigem Ammoniak hergestellt werden. [274] Daneben gibt es unzählige weitere Liganden, zum Beispiel die nicht-cyclischen, negativen Halogenido-, Oxido- oder Cyanido-, die neutralen Aqua- oder Ethylendiamin-, oder den kationischen Nitrosylliganden. *Hieber et al.* beschreiben in ihrer Arbeit die μ_2 -Triol-Dimetallate für Chrom, Molybdän und Wolfram. [235] Diese dimeren, heteroleptischen Carbonylmetallate weisen terminale Carbonylliganden und verbrückende Hydroxido- bzw. Methoxidoliganden auf (siehe Abb. 9.1, links). Einen möglichen Syntheseweg stellt dabei die Reduktion der jeweiligen homoleptischen Hexacarbonylkomplexe mit OH^- in Wasser oder Methanol dar. In der gleichen Publikation wird auch diskutiert, dass in flüssigem Ammoniak die Tricarbonyltriammin-Spezies entstehen könnte, welche anstelle der Hydroxido-, drei verbrückende Amminliganden aufzeigt. Verbindungen, die das beschriebene Motiv der verbrückten, dimeren Cr-, Mo- und W-Komplexe beinhalten, sind in der Literatur in diversen Formen bekannt. Zum Beispiel konnten die kationischen Chrom-Dimere $[(\text{tacn})\text{Cr}_2(\mu_2\text{-OH})_3]^{3+}$, [275, 276] mit drei Hydroxidoliganden und $[(\text{tacn})\text{Cr}_2(\mu_2\text{-NH}_2)_2(\mu_2\text{-OH})]^{3+}$ mit einem Hydroxido- und zwei Amidoliganden

in Form von Einkristallen isoliert werden. [277] Einige negativ geladene Molybdän-Dimere mit unterschiedlichen Liganden können unter der allgemeine Summenformel $[(\text{Mo}(\text{CO})_2(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_4\text{R})_2)_2(\mu_2\text{-OR}')_2(\mu_2\text{-OR}'')]^-$ ($\text{R} = \text{H}$, R' , $\text{R}'' = \text{Me}$; $\text{R} = \text{CH}_3$, $\text{R}' = \text{CH}(\text{CH}_3)_2$, $\text{R}'' = \text{OH}$; $\text{R} = \text{CH}_3$, $\text{R}' = \text{OH}$, $\text{R}'' = \text{OSiMe}_3$) zusammengefasst werden. Diese vier Verbindungen wurden sowohl spektroskopisch als auch röntgenographisch charakterisiert. [278] Ein anionisches, Aryloxid-verbrücktes Wolfram-Dimer wurde von *Darensbourg et al.* als $[\text{W}_2(\text{CO})_6(\mu_2\text{-OPh})_3]^{3-}$ im Jahr 1988 veröffentlicht. [279] In Abschnitt 9.5 und Abschnitt 9.6 sollen zwei Hydroxido-verbrückte Dimere für Molybdän und Wolfram sowie eine Amido-verbrückte Verbindung vorgestellt und diskutiert werden.

Ein Verbindungstyp, der typischerweise aus Reaktionen mit Metallcarbonylen in wässrigen Lösungen bekannt ist, zeigt eine Cuban-Struktur und sieht für die Chrom- und die Mangangruppe so aus, dass die Metallatome abwechselnd mit Sauerstoffatomen auf den Ecken des Würfels sitzen und die Koordinationssphäre der Metallatome durch jeweils drei Carbonylliganden abgesättigt wird (siehe Abb. 9.1, rechts). Die Sauerstoffatome sind dabei Bestandteil der μ_3 -verbrückenden Hydroxido- oder Methoxidogruppen. Während diese Cubaneinheiten für die Mangan-, Technetium- und Rhenium-Spezies ungeladen sind, zeigen sie für die des Chroms, Molybdäns und Wolframs eine Gesamtladung von -4 . Die allgemeine Summenformel ergibt sich dadurch zu $[\text{M}_4(\text{CO})_{12}(\mu_3\text{-OR})_4]^{4-}$, wobei M für Cr, Mo oder W steht und R entweder H oder CH_3 ist. Einige Verbin-

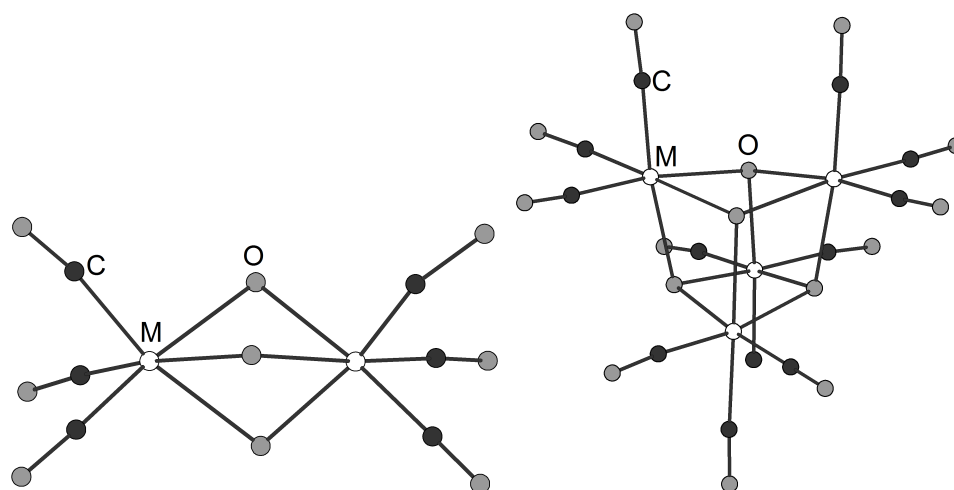


Abb. 9.1 – Die Strukturmodelle für ein dreifach μ_2 -verbrücktes Metaldimer (links, $M = \text{Cr-W, Mn, Re}$) und ein vierfach μ_3 -verbrücktes Metalltetramer mit Cuban-Struktur (rechts, $M = \text{Cr-W, Mn-Re}$). An den O-Atomen können verschiedene Reste gebunden sein, die hier zur Verallgemeinerung nicht abgebildet sind.

dungen sind in Form von Einkristalldaten in der Literatur zu finden. Dazu gehört das 1984 von *McNeese et al.* charakterisierte $[\text{Et}_4\text{N}]_4[\text{Cr}_4(\text{CO})_{12}(\mu_3\text{-OCH}_3)_4]$, das aus der Reaktion von $\text{Cr}(\text{CO})_6$ mit Hydroxidionen in Methanol dargestellt werden konnte. [280] Die analoge Hydroxido-verbrückte Chromverbindung konnten sie ein Jahr später auf die gleiche Weise aus einer wässrigen THF-Lösung isolieren und charakterisieren. [281] Die Synthese des $\text{K}_4[\text{Mo}_4(\text{CO})_{12}(\mu_3\text{-OH})_4] \cdot x\text{H}_2\text{O}$ erfolgte durch Experimente mit $\text{Ti}(\text{OH})_3$, MoOCl_3 und CO in einer wässrigen Methanollösung. [282] Durch die Reduktion des $\text{Mo}(\text{CO})_6$ mit KOH in Ethanol und anschließender Zugabe von $\text{CsOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ wurde die Verbindung $\text{Cs}_4[\text{Mo}_4(\text{CO})_{12}(\mu_3\text{-OH})_4] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ hergestellt. [283] *Lin et al.* gelang die Synthese der Verbindungen $[\text{Et}_4\text{N}]_4[\text{M}_4(\text{CO})_{12}(\mu_3\text{-OH})_4]$ für Molybdän und Wolfram. [284] Dazu setzten sie jeweils die heteroleptischen Metallcarbonylkomplexe $\text{M}(\text{CO})_3(\text{PMTA})$ ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$) mit Hydroxidionen in wässriger THF-Lösung um. Eine Methoxido-verbrückte Spezies konnte durch die Reaktion zwischen $\text{W}(\text{CO})_5\text{THF}$ und Hydroxidionen in Methanol und THF als $[\text{Et}_4\text{N}]_4[\text{W}_4(\text{CO})_{12}(\mu_3\text{-OCH}_3)_4]$ hergestellt werden. [285] Das zu *McNeese* analoge Hydroxido-verbrückte Cr-Cuban wurde als $[\text{K}([2.2.2]\text{crypt})]_4[\text{Cr}_4(\text{CO})_{12}(\mu_3\text{-OH})_4] \cdot 19\text{NH}_3$ in flüssigem Ammoniak dargestellt und soll in Abschnitt 9.7 diskutiert werden.

9.2 $[A_3(\text{NH}_3)_9(\text{NCO})][M(\text{CO})_5]$, $A = \text{K, Rb}$ und $M = \text{Cr, Mo, W}$

9.2.1 Darstellung und Einkristallstrukturbestimmung

Die isostrukturellen Verbindungen konnten in analogen Reaktionsansätzen in flüssigem Ammoniak dargestellt werden. Dazu wurde jeweils der Hexacarbonylkomplex mit drei Äquivalenten Kalium oder Rubidium umgesetzt (siehe Tabelle 9.4). Bei Ansätzen mit Caesium als Reduktionsmittel konnten bislang keine erfolgreichen Umsetzungen beobachtet werden. Die Messung für die Rb/Cr-Spezies erfolgte an einem GV50 Einkristallröntgendiffraktometer (Cu- K_α , $\lambda = 1.54184 \text{ \AA}$, Titan-Detektor) von *Rigaku* und die der übrigen an einem SuperNova Einkristallröntgendiffraktometer (Mo- K_α , $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$, Eos-Detektor) von *Agilent Technologies*. Die Strukturlösungen gelangen mittels ShelXT in der Raumgruppe $P6_3/m$ und die Verfeinerungen mittels ShelXL. Als graphische Oberfläche wurde OLEX² verwendet. Die richtigen Symmetrieelemente konnten mithilfe der Software PLATON festgelegt und übersehene Verzwilligungen ausgeschlossen werden. Die H-Atome wurden als Maxima in der Differenzfourierkarte gefunden und frei verfeinert. Bei $[\text{Rb}_3(\text{NH}_3)_9(\text{NCO})][\text{W}(\text{CO})_5]$ konnten jedoch aufgrund der nur moderaten Kristallqualität nur die H-Atome des Ammoniakmoleküls auf allgemeiner Lage gefunden und isotrop verfeinert werden. Die Auflistungen der Mess- und Verfeinerungsdaten finden sich zu jeder einzelnen Verbindung in den folgenden Tabellen. Die Strukturbeschreibung erfolgt stellvertretend am Exemplar $[\text{K}_3(\text{NH}_3)_9(\text{NCO})][\text{Mo}(\text{CO})_5]$, Bindungsabstände sind gesondert angegeben.

Tab. 9.4 – Übersicht über die Reaktionsansätze mit Einwaagen.

Metallcarbonyl	Alkalimetall	Metallcarbonylat
$\text{Mo}(\text{CO})_6$ 100 mg (0.38 mmol)	K 45 mg (1.14 mmol)	$[\text{K}_3(\text{NH}_3)_9(\text{NCO})][\text{Mo}(\text{CO})_5]$
$\text{Cr}(\text{CO})_6$ 100 mg (0.45 mmol)	Rb 117 mg (1.36 mmol)	$[\text{Rb}_3(\text{NH}_3)_9(\text{NCO})][\text{Cr}(\text{CO})_5]$
$\text{W}(\text{CO})_6$ 100 mg (0.28 mmol)	K 34 mg (0.85 mmol)	$[\text{K}_3(\text{NH}_3)_9(\text{NCO})][\text{W}(\text{CO})_5]$
$\text{W}(\text{CO})_6$ 100 mg (0.28 mmol)	Rb 73 mg (0.85 mmol)	$[\text{Rb}_3(\text{NH}_3)_9(\text{NCO})][\text{W}(\text{CO})_5]$

Tab. 9.5 – Daten zur Messung und Verfeinerung von $[K_3(NH_3)_9(NCO)][Mo(CO)_5]$.

Kristallographische Daten			
Summenformel	$C_6H_{27}K_3MoN_{10}O_6$	molare Masse [g/mol]	548.60
Kristallsystem	hexagonal	Raumgruppe	$P6_3/m$
Elementarzelle	$a = 10.8757(2) \text{ \AA}$ $b = 10.8757(2) \text{ \AA}$ $c = 11.4723(3) \text{ \AA}$	$\alpha = 90^\circ$ $\beta = 90^\circ$ $\gamma = 120^\circ$	
Volumen [\AA^3]	1175.16(5)	Z, ρ [g/cm^3]	2, 1.550
μ [mm^{-1}]	9.686	F(000)	560.0
Kristallgröße [mm]	$0.045 \times 0.076 \times 0.122$	Kristallfarbe	orange
Temperatur [K]	123.0(2)	Messgerät	GV50
Röntgenquelle, λ [\AA]	Cu- K_α , 1.54184	2θ -Bereich [$^\circ$]	9.39–147.80
hkl -Bereich	$-13 \leq h \leq 13$ $-12 \leq k \leq 13$ $-13 \leq l \leq 14$		
Refl. alle / unabhäng.	17051 / 841	Absorptionskorrektur	Gauß
Daten / Restr. / Par.	841/0/66	R_{int}	16.56 %
$R_1, \omega R_2$ [$F^2 > 2\sigma(F^2)$]	2.76 %, 7.33 %	Compl.	100 %
$R_1, \omega R_2$ (alle Daten)	2.89 %, 7.45 %	GooF	1.078
$\Delta\rho_{max/min}$ [$\text{e}\cdot\text{\AA}^{-3}$]	0.50/−0.52		

Tab. 9.6 – Daten zur Messung und Verfeinerung von $[Rb_3(NH_3)_9(NCO)][Cr(CO)_5]$.

Kristallographische Daten			
Summenformel	$C_6H_{27}Rb_3CrN_{10}O_6$	molare Masse [g/mol]	643.77
Kristallsystem	hexagonal	Raumgruppe	$P6_3/m$
Elementarzelle	$a = 10.9030(3) \text{ \AA}$ $b = 10.9030(3) \text{ \AA}$ $c = 11.6286(5) \text{ \AA}$	$\alpha = 90^\circ$ $\beta = 90^\circ$ $\gamma = 120^\circ$	
Volumen [\AA^3]	1197.15(8)	Z, ρ [g/cm^3]	2, 1.786
μ [mm^{-1}]	6.575	F(000)	632.0
Kristallgröße [mm]	$0.099 \times 0.416 \times 0.654$	Kristallfarbe	gelb
Temperatur [K]	123.0(2)	Messgerät	SuperNova
Röntgenquelle, λ [\AA]	Mo- K_α , 0.71073	2θ -Bereich [$^\circ$]	7.01–59.11
hkl -Bereich	$-15 \leq h \leq 15$ $-15 \leq k \leq 15$ $-16 \leq l \leq 16$		
Refl. alle / unabhäng.	41761 / 1174	Absorptionskorrektur	Gauß
Daten / Restr. / Par.	1174/0/66	R_{int}	15.46 %
$R_1, \omega R_2$ [$F^2 > 2\sigma(F^2)$]	3.30 %, 7.85 %	Compl.	100 %
$R_1, \omega R_2$ (alle Daten)	3.86 %, 8.11 %	GooF	1.064
$\Delta\rho_{max/min}$ [$\text{e}\cdot\text{\AA}^{-3}$]	0.74/−0.67		

Tab. 9.7 – Daten zur Messung und Verfeinerung von $[\text{K}_3(\text{NH}_3)_9(\text{NCO})][\text{W}(\text{CO})_5]$.

Kristallographische Daten			
Summenformel	$\text{C}_6\text{H}_{27}\text{K}_3\text{WN}_{10}\text{O}_6$	molare Masse [g/mol]	636.52
Kristallsystem	hexagonal	Raumgruppe	$P6_3/m$
Elementarzelle	$a = 10.88490(10) \text{ \AA}$ $b = 10.88490(10) \text{ \AA}$ $c = 11.4774(2) \text{ \AA}$	$\alpha = 90^\circ$ $\beta = 90^\circ$ $\gamma = 120^\circ$	
Volumen [\AA^3]	1177.67(3)	Z, ρ [g/cm^3]	2, 1.795
μ [mm^{-1}]	14.199	F(000)	624.0
Kristallgröße [mm]	$0.093 \times 0.135 \times 0.238$	Kristallfarbe	orange
Temperatur [K]	123.0(2)	Messgerät	GV50
Röntgenquelle, λ [\AA]	Cu-K α , 1.54184	2θ -Bereich [$^\circ$]	9.39–133.1
hkl -Bereich	$-12 \leq h \leq 12$ $-12 \leq k \leq 12$ $-13 \leq l \leq 13$		
Refl. alle / unabhäng.	19718 / 732	Absorptionskorrektur	Gauß
Daten / Restr. / Par.	732/0/66	R_{int}	12.37 %
$R_1, \omega R_2$ [$F^2 > 2\sigma(F^2)$]	2.02 %, 5.10 %	Compl.	100 %
$R_1, \omega R_2$ (alle Daten)	2.02 %, 5.10 %	GooF	1.177
$\Delta\rho_{max/min}$ [$\text{e}\cdot\text{\AA}^{-3}$]	0.62/−0.84		

Tab. 9.8 – Daten zur Messung und Verfeinerung von $[\text{Rb}_3(\text{NH}_3)_9(\text{NCO})][\text{W}(\text{CO})_5]$.

Kristallographische Daten			
Summenformel	$\text{C}_6\text{H}_{18}\text{Rb}_3\text{WN}_{10}\text{O}_6$	molare Masse [g/mol]	766.55
Kristallsystem	hexagonal	Raumgruppe	$P6_3/m$
Elementarzelle	$a = 11.0341(2) \text{ \AA}$ $b = 11.0341(2) \text{ \AA}$ $c = 11.6528(2) \text{ \AA}$	$\alpha = 90^\circ$ $\beta = 90^\circ$ $\gamma = 120^\circ$	
Volumen [\AA^3]	1228.67(5)	Z, ρ [g/cm^3]	2, 2.072
μ [mm^{-1}]	16.246	F(000)	714.0
Kristallgröße [mm]	$0.204 \times 0.324 \times 0.724$	Kristallfarbe	orange
Temperatur [K]	123.0(2)	Messgerät	GV50
Röntgenquelle, λ [\AA]	Cu-K α , 1.54184	2θ -Bereich [$^\circ$]	9.26–147.6
hkl -Bereich	$-13 \leq h \leq 13$ $-12 \leq k \leq 13$ $-14 \leq l \leq 14$		
Refl. alle / unabhäng.	11525 / 875	Absorptionskorrektur	C.&R.
Daten / Restr. / Par.	875/0/48	R_{int}	30.59 %
$R_1, \omega R_2$ [$F^2 > 2\sigma(F^2)$]	10.52 %, 24.26 %	Compl.	100 %
$R_1, \omega R_2$ (alle Daten)	10.53 %, 24.31 %	GooF	1.199
$\Delta\rho_{max/min}$ [$\text{e}\cdot\text{\AA}^{-3}$]	7.32/−1.33		

9.2.2 Strukturbeschreibung

Alle vier Verbindungen kristallisieren isostrukturell in der hexagonalen Raumgruppe $P6_3/m$. Am Beispiel des $[K_3(NH_3)_9(NCO)][Mo(CO)_5]$ soll die Struktur erläutert werden. Ausgewählte Bindungsabstände werden in Tabellen für alle vier Exemplare angegeben. Die logische Einheit umfasst das reduzierte $[Mo(CO)_5]^{2-}$ -Anion, ein Cyanatomolekül und drei $[K(NH_3)_3]^+$ -Einheiten. Das Cyanatanion weist eine Fehlordnung auf, die durch Anwenden des *EXYZ*-Befehls auf das N/O-Atom modelliert werden konnte. Man kann vereinfacht sagen, dass das Cyanatomolekül zu einer Hälfte als $[NCO]^-$ und zur anderen als $[OCN]^-$ vorliegt. Das C-Atom bleibt also von der Fehlordnung unberührt. Die asymmetrische Einheit lässt sich nur ausreichend beschreiben, wenn man die

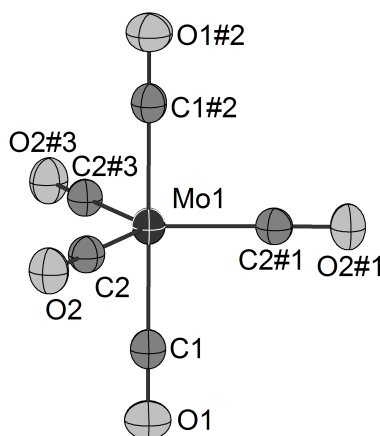


Abb. 9.2 – Die trigonal bipyramidale Struktur des Pentacarbonylmolybdat $[Mo(CO)_5]^{2-}$ in $[K_3(NH_3)_9(NCO)][Mo(CO)_5]$. Symmetriecodes: #1: 2-y, x-y, z; #2: 2-x+y, 2-x, 1.5-z; #3: 2-x+y, 2-x, z. Ellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Symmetrieoperationen der Raumgruppe betrachtet. Dies soll am Ende der Strukturbeschreibung noch genauer diskutiert werden. Durch besagte Symmetrieoperationen wird die perfekte, trigonal bipyramidale Form (D_{3h} -Symmetrie) des $[Mo(CO)_5]^{2-}$ -Anions erkennbar (siehe Abb. 9.2). Es leitet sich vom Hexacarbonyl durch Abspalten einer Carbonylgruppe und gleichzeitiger Aufnahme von zwei Elektronen ab, und folgt damit der 18-Valenzelektronenregel (siehe [22], Seite 1588). Die $M-C$ -Abstände (siehe Tab. 9.9) der vier Verbindungen sind im Vergleich zu den strukturcharakterisierten Hexacarbonylen leicht verkürzt und die $C-O$ -Abstände leicht verlängert. [286–288] Außerdem sind die $M-C$ -Bindungen ähnlich zu den entsprechenden in heteroleptischen oder dimeren Carbonylkomplexen [209, 210, 278, 279] und stimmen mit den Abständen in bekannten Pentacarbonylmetallaten [264, 265] und denen im $[Cs([2.2.2]crypt)]_2[Mo(CO)_5]$ überein

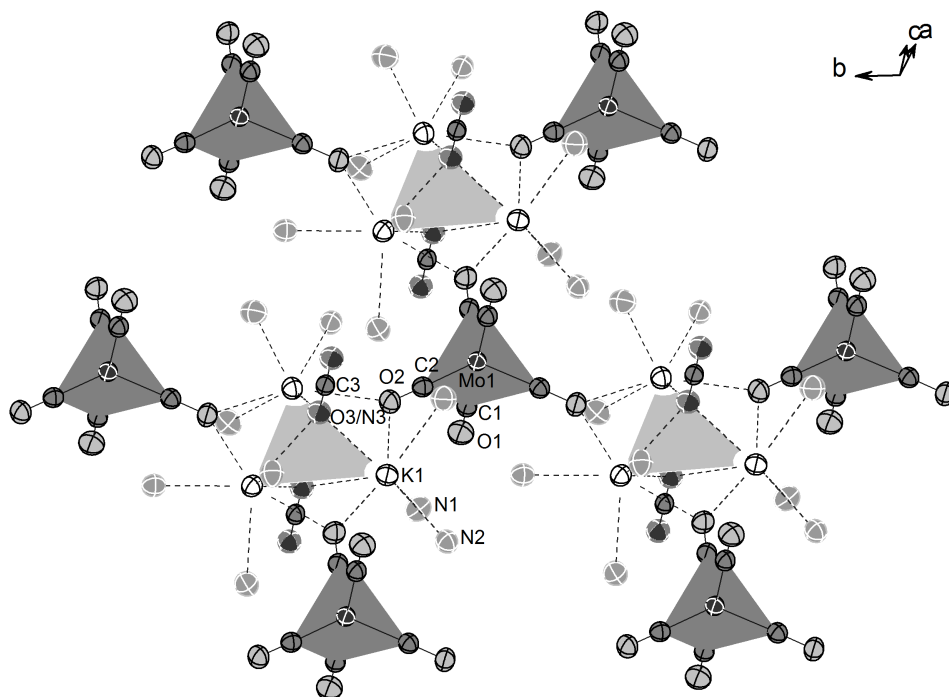


Abb. 9.3 – Ein Ausschnitt aus $[\text{K}_3(\text{NH}_3)_9(\text{NCO})][\text{Mo}(\text{CO})_5]^{2-}$. Die trigonal biypramidalen $[\text{Mo}(\text{CO})_5]^{2-}$ -Einheiten und die imaginären K-Dreiecke sind als Polyeder und Flächen dargestellt. Ellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

(siehe Abschnitt 9.4). Durch den hohen π -Akzeptor-Charakter der Carbonylliganden kommt es im Molekül zu einem teilweisen Elektronentransfer in die π^* -Orbitale der C–O-Bindungen und folglich zu einer Verlängerung dieser Bindungen. Wie zu erwarten, ist dieser Effekt bei den negativ geladenen Carbonylmetallaten stärker als bei den neutralen Hexacarbonylkomplexen. Das $[\text{Mo}(\text{CO})_5]^{2-}$ weist Kontakte über die äquatorialen O-Atome zu je zwei K-Kationen mit den K–O-Abständen 2.8015(1) und 2.8430(1) Å auf, was zu einem zweidimensionalen $[\text{Mo}(\text{CO})_3\text{-K}]$ -Netzwerk innerhalb der kristallographischen a/b -Ebene führt (siehe Abb. 9.3). Der K–O–K-Winkel beträgt $91.136(1)^\circ$ und der O–K–O-Winkel $148.864(1)^\circ$. Das Cyanatanion stellt die zweite negative Kom-

Tab. 9.9 – Abstände [Å] in den $[\text{M}(\text{CO})_5]^{2-}$ -Anionen ($M = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$).

Anion	Gegenion	M1–C1	M1–C2	C1–O1	C2–O2
$[\text{Cr}(\text{CO})_5]^{2-}$	Rb	1.8587(1)	1.8271(1)	1.1740(1)	1.1801(1)
$[\text{Mo}(\text{CO})_5]^{2-}$	K	2.0140(1)	1.9836(1)	1.1582(1)	1.1662(1)
$[\text{W}(\text{CO})_5]^{2-}$	K	2.0147(1)	1.9704(1)	1.1581(1)	1.1751(1)
$[\text{W}(\text{CO})_5]^{2-}$	Rb	2.0038(1)	1.9751(1)	1.1751(1)	1.1757(1)

ponente in der Verbindung dar. Das Molekül wird ebenfalls symmetriegeneriert und zeigt deswegen nur den N3/O3–C3-Bindungsabstand, der in allen Verbindungen von 1.1978(1) bis 1.2076(1) Å reicht und damit eher mit C–O- statt C–N-Abständen von Cyanatliganden in metallorganischen Komplexen übereinstimmt, [289, 290] aber auch im Bereich von C–N-Bindungen in salzartigen $[OCN]^-$ liegt. [291–295] Das Cyanatmolekül wird über die beiden O/N-Atome jeweils von drei Kaliumkationen koordiniert, sodass es eine mittige Position oberhalb einer imaginären Kalium-Dreiecksfläche einnimmt (siehe Abb. 9.3). Es ergeben sich $[K_3-C/N-O-N/C]$ -Stränge entlang der kristallographischen c -Achse. Die Gesamtladung der anionischen Einheiten beläuft sich auf -3 und wird durch drei $[K(NH_3)_3]^+$ -Kationenkomplexe kompensiert, welche ebenfalls durch Symmetrioperationen erzeugt werden. Die Koordinationssphäre jedes K-Atoms wird durch zwei O2-Atome, zwei O3/N3-Atome, zwei N1-Atome und dem N2-Atom abgesättigt. [296] Die zugehörigen Abstände sind in Tabelle 9.10 aufgelistet.

Tab. 9.10 – Abstände [Å] in den Koordinationssphären der Alkalimetalle. Die Cyanatanionen werden nicht als Gegenion aufgeführt.

Alkalimetall	Gegenion	A1–O2	A1–O3/N3	A1–N1	A1–N2
K	$[Mo(CO)_5]^{2-}$	2.8015(1) 2.8431(1)	2.8591(1)	2.9327(1)	2.8806(1)
Rb	$[Cr(CO)_5]^{2-}$	2.9896(1) 2.9381(1)	2.9765(1)	3.0765(1)	3.0395(1)
K	$[W(CO)_5]^{2-}$	2.8065(1) 2.8494(1)	2.8624(1)	2.9351(1)	2.8847(1)
Rb	$[W(CO)_5]^{2-}$	2.9123(1) 2.9415(1)	2.9991(1)	2.0633(1)	2.0490(1)

Die Raumgruppe $P6_3/m$ beinhaltet die Symmetrielemente Inversion, Spiegelebene, dreifache Drehung, zweifache- und sechsfache Schraube sowie als Resultat der dreizähligen Drehung und Inversion die sechsfache rotoinverse Drehachse. Sie weist damit insgesamt neun unterschiedliche *Wyckoff*-Positionen auf. Das Mo-Atom liegt auf der speziellen Lage $2d$, mit der Lagesymmetrie $[-6..]$ und befindet sich demnach auf der sechsfachen rotoinversen Achse und der Spiegelebene. Es ist damit zu $\frac{1}{6}$ besetzt. Das K-, C2- und O2- sowie das N2- und ein H-Atom eines Ammoniakmoleküls liegen jeweils auf der speziellen Lage $6h$ mit der Lagesymmetrie $[m..]$, also auf der Spiegelebene. Sie weisen damit Besetzungsfaktoren von $\frac{1}{2}$ auf. C1 und O1 liegen auf der speziellen Lage $4f$ mit der Lagesymmetrie $[3..]$ und damit auf der sechsfachen rotoinversen Achse. Man findet sie zu $\frac{1}{3}$ in der asymmetrischen Einheit. Das C3-Atom der Cyanat-Einheit liegt auf der

speziellen Lage $2b$ mit der Lagesymmetrie $[-3..]$ und somit auf der sechsfachen rotoinversen Achse und einem Inversionszentrum. Es ist damit zu $\frac{1}{6}$ in der asymmetrischen

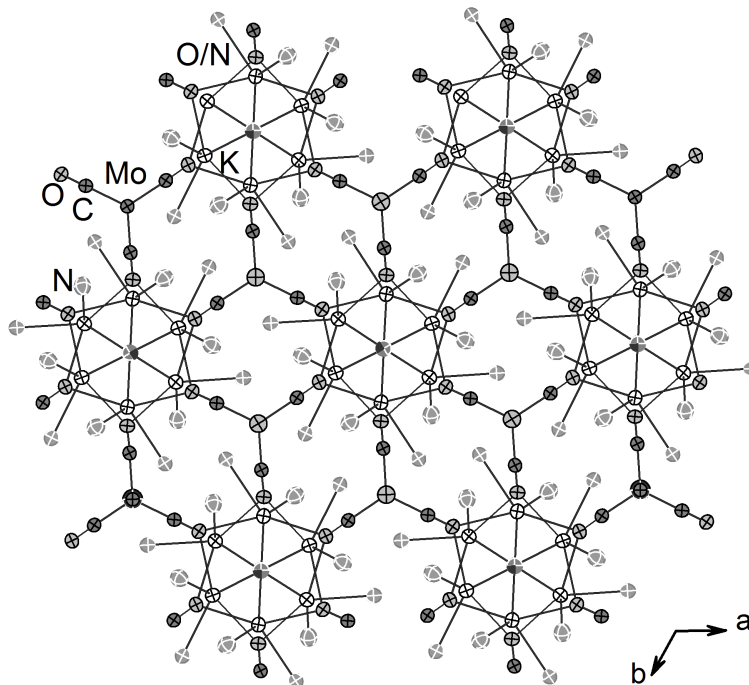


Abb. 9.4 – Die Projektion von $[K_3(NH_3)_9(NCO)][Mo(CO)_5]$ auf die a/b -Ebene. Zur Übersicht wurden die H-Atome entfernt. Ellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Einheit vorhanden. Das zur Cyanat-Einheit gehörende fehlgeordnete O3/N3-Atom liegt hingegen nur auf der rotoinversen Achse und damit auf der speziellen Lage $4e$ mit der Lagesymmetrie $[3..]$. Man würde es, rein durch die raumgruppenbedingten Symmetrioperationen, zu $\frac{1}{3}$ in der asymmetrischen Einheit finden. Durch die Fehlordnung, die zu einer Halbierung der Besetzungen führt, sind das O3- und das, auf der gleichen Position liegende, N3-Atom aber nur zu $\frac{1}{6}$ besetzt. N1 inklusive der zugehörigen H-Atome sowie das zweite H-Atom am vorher erwähnten Ammoniakmolekül liegen auf allgemeinen Lagen $12i$ und sind deswegen vollständig besetzt. Die in Abbildung 9.4 gezeigte Projektion der Verbindung auf die a/b -Ebene veranschaulicht diese hochsymmetrische hexagonale Struktur.

9.3 $[A([2.2.2]\text{crypt})]_2[M(\text{CO})_5]\cdot 5\text{NH}_3$, $A = \text{K, Rb}$ und $M = \text{Cr, Mo}$

9.3.1 Darstellung und Einkristallstrukturbestimmung

Die isostrukturellen Verbindungen konnten aus direkten Reduktionen der jeweiligen Hexacarbonyle mit drei Äquivalenten Alkalimetall und einem Äquivalent [2.2.2]crypt in flüssigem Ammoniak dargestellt werden. Die Chrom-Spezies wurde außerdem durch den Einsatz von drei Äquivalenten K_5Bi_4 anstelle von Kalium und fünf Äquivalenten [2.2.2]crypt synthetisiert. Die Einwaagen sind in Tabelle 9.11 aufgelistet. Analoge Versuche Caesium als Reduktionsmittel oder Wolframhexacarbonyl als Ausgangssubstanz einzusetzen blieben bislang ohne Erfolg. Die Messung der Cr-Spezies wurde an einem SuperNova Einkristallröntgendiffraktometer (Mo-K_α , $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$, Eos-Detektor) von *Agilent Technologies* und die der Mo-Spezies an einem GV50 Einkristallröntgendiffraktometer (Cu-K_α , $\lambda = 1.54184$, Titan-Detektor) von *Rigaku* durchgeführt. Die Strukturösungen gelangen mittels ShelXT in der Raumgruppe *Aea2* und die Verfeinerungen mittels ShelXL. Als graphische Oberfläche wurde OLEX² verwendet. Übersehene Symmetrieelemente und Verzwilligungen konnten mit Hilfe der Software PLATON ausgeschlossen werden. Die H-Atome des Chelatmoleküls wurden mittels des AFIX23-Befehls (CH_2) konstruiert und mittels Reitermodell verfeinert. Die H-Atome der Ammoniakmoleküle konnten als Maxima der Differenzfourierkarte entnommen und frei verfeinert werden.

Tab. 9.11 – Übersicht über die Reaktionsansätze mit Einwaagen.

Metallcarbonyl	Reduktionsmittel	Chelatmolekül	Metallcarbonylat
$\text{Cr}(\text{CO})_6$ 50 mg (0.23 mmol)	K 26.6 mg (0.68 mmol)	[2.2.2]crypt 85.5 mg (0.23 mmol)	$[\text{K}([2.2.2]\text{crypt})_2$ $[\text{Cr}(\text{CO})_5]\cdot 5\text{NH}_3$
$\text{Mo}(\text{CO})_6$ 50 mg (0.19 mmol)	Rb 48.6 mg (0.57 mmol)	[2.2.2]crypt 71.3 mg (0.19 mmol)	$[\text{Rb}([2.2.2]\text{crypt})_2$ $[\text{Mo}(\text{CO})_5]\cdot 5\text{NH}_3$

Bei der Reaktion zwischen K_5Bi_4 , [2.2.2]crypt und $\text{Cr}(\text{CO})_3(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)$ (1:5:2) konnte vermutlich ebenfalls die Verbindung $[\text{K}([2.2.2]\text{crypt})]_2[\text{Cr}(\text{CO})_5]$ dargestellt werden. Die schlechte Qualität des Kristalls und die intrinsische Fehlordnung ließen allerdings keine eindeutige Bestimmung zu. Hinweise darauf liefern aber die Anzahl der Kationenkomplexe sowie die Unterbesetzung einiger Carbonylliganden und des Zentralatoms.

Tab. 9.12 – Daten zur Messung und Verfeinerung von $[\text{K}([2.2.2]\text{crypt})]_2[\text{Cr}(\text{CO})_5] \cdot 5\text{NH}_3$.

Kristallographische Daten			
Summenformel	$\text{C}_{41}\text{H}_{84}\text{K}_2\text{CrN}_9\text{O}_{17}$	molare Masse [g/mol]	1105.37
Kristallsystem	orthorhombisch	Raumgruppe	<i>Aea2</i>
Elementarzelle	$a = 17.4537(3) \text{ \AA}$ $b = 20.8623(3) \text{ \AA}$ $c = 15.0515(3) \text{ \AA}$	$\alpha = 90^\circ$ $\beta = 90^\circ$ $\gamma = 90^\circ$	
Volumen [\AA^3]	5480.62(16)	Z, ρ [g/cm^3]	4, 1.340
μ [mm^{-1}]	0.433	F(000)	2364.0
Kristallgröße [mm]	$0.057 \times 0.077 \times 0.190$	Kristallfarbe	gelb
Temperatur [K]	123.0(2)	Messgerät	SuperNova
Röntgenquelle, $\bar{\lambda}$ [\AA]	Mo-K α , 0.71073	2θ -Bereich [$^\circ$]	6.68–57.4
<i>hkl</i> -Bereich	$-23 \leq h \leq 23$ $-28 \leq k \leq 28$ $-20 \leq l \leq 20$		
Refl. alle / unabhäng.	31915 / 7069	Absorptionskorrektur	Gauß
Daten / Restr. / Par.	7069/6/334	R_{int}	4.57 %
$R_1, \omega R_2$ [$F^2 > 2\sigma(F^2)$]	4.12 %, 8.58 %	Compl.	100 %
$R_1, \omega R_2$ (alle Daten)	4.99 %, 8.92 %	GooF	1.090
$\Delta\rho_{\text{max/min}}$ [$\text{e} \cdot \text{\AA}^{-3}$]	0.27/−0.25		

Tab. 9.13 – Daten zur Messung und Verfeinerung von $[\text{Rb}([2.2.2]\text{crypt})]_2[\text{Mo}(\text{CO})_5] \cdot 5\text{NH}_3$.

Kristallographische Daten			
Summenformel	$\text{C}_{41}\text{H}_{84}\text{Rb}_2\text{MoN}_9\text{O}_{17}$	molare Masse [g/mol]	1242.05
Kristallsystem	orthorhombisch	Raumgruppe	<i>Aea2</i>
Elementarzelle	$a = 17.5821(3) \text{ \AA}$ $b = 21.0224(4) \text{ \AA}$ $c = 15.2183(3) \text{ \AA}$	$\alpha = 90^\circ$ $\beta = 90^\circ$ $\gamma = 90^\circ$	
Volumen [\AA^3]	5624.96(18)	Z, ρ [g/cm^3]	4, 1.467
μ [mm^{-1}]	4.599	F(000)	2580.0
Kristallgröße [mm]	$0.066 \times 0.081 \times 0.100$	Kristallfarbe	orange
Temperatur [K]	123.0(2)	Messgerät	GV50
Röntgenquelle, $\bar{\lambda}$ [\AA]	Cu-K α , 1.54184	2θ -Bereich [$^\circ$]	8.41–147.7
<i>hkl</i> -Bereich	$-21 \leq h \leq 21$ $-26 \leq k \leq 26$ $-18 \leq l \leq 18$		
Refl. alle / unabhäng.	28562 / 5558	Absorptionskorrektur	Gauß
Daten / Restr. / Par.	5558/1/347	R_{int}	4.78 %
$R_1, \omega R_2$ [$F^2 > 2\sigma(F^2)$]	4.12 %, 11.43 %	Compl.	100 %
$R_1, \omega R_2$ (alle Daten)	4.14 %, 11.47 %	GooF	1.045
$\Delta\rho_{\text{max/min}}$ [$\text{e} \cdot \text{\AA}^{-3}$]	0.57/−0.61		

9.3.2 Strukturbeschreibung

Die beiden Verbindungen kristallisieren isostrukturell in der Raumgruppe $Aea2$. Eine Beschreibung der Struktur erfolgt stellvertretend an $[\text{K}([2.2.2]\text{crypt})]_2[\text{Cr}(\text{CO})_5] \cdot 5\text{NH}_3$, ausgewählte Bindungslängen und -winkel werden in gesonderten Tabellen aufgelistet. Die asymmetrische Einheit umfasst eine halbe Formeleinheit, also ein halbbesetztes Cr-Atom mit 2.5 Carbonylliganden, einen $[\text{K}([2.2.2]\text{crypt})]^+$ -Kationenkomplex und 2.5 Ammoniakmoleküle. Durch eine in der Raumgruppe enthaltene Gleitspiegelebene und der zweizähligen Drehachse wird die anionische Einheit zu einem fehlgeordneten Pentacarbonylchromat vervollständigt (siehe Abb. 9.5). Darin weisen die beiden Cr-Atome sowie zwei Carbonylliganden (C3–O3) Besetzungsfaktoren von 50% und die verbleibenden vier Carbonylliganden von 100% auf. Die Fehlordnung kann verein-

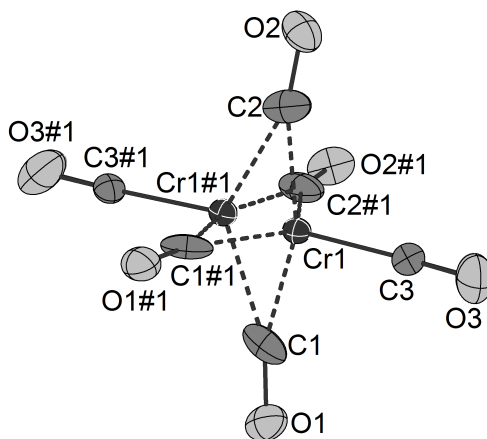


Abb. 9.5 – Das fehlgeordnete Pentacarbonylchromat $[\text{Cr}(\text{CO})_5]^{2-}$ in $[\text{K}([2.2.2]\text{crypt})]_2[\text{Cr}(\text{CO})_5] \cdot 5\text{NH}_3$. Symmetriecode: #1: 1-x, -y, z. Ellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

facht so erklärt werden, dass die vier vollbesetzten Carbonylliganden zu beiden Komponenten gehören. Obwohl für die Pentacarbonylate der Chromgruppe wie in Abschnitt 9.2 beschrieben eine trigonal bipyramidale Struktur erwartet wird, kann für die hier auftretende Spezies keine eindeutige Form festgemacht werden. Die Verzerrung der Bindungswinkel zeigt, dass die Molekülsymmetrie zwischen D_{3h} (trigonale Bipyramide) und C_{4v} (quadratische Pyramide) liegt. Berechnen lässt sich dies wie von *Muettertius und Guggenberger* vorgeschlagen über bestimmte Diederwinkel im Molekül. [297] Eine Vereinfachung dessen besagt, dass sich die in Abbildung 9.6 gezeigten Winkel α und β zueinander so verhalten, dass sie durch Subtraktion für die D_{3h} -Symmetrie 60° und für die C_{4v} -Symmetrie 0° ergeben. Der Bereich in dem eine verzerrt

trigonale Bipyramide vorliegt reicht demnach von $30\text{--}60^\circ$, hingegen spricht man von einer verzerrten quadratischen Pyramide wenn die Werte im Bereich von $0\text{--}30^\circ$ liegen. Für die beiden symmetriegenerierten Komponenten erhält man für α $171.789(1)^\circ$

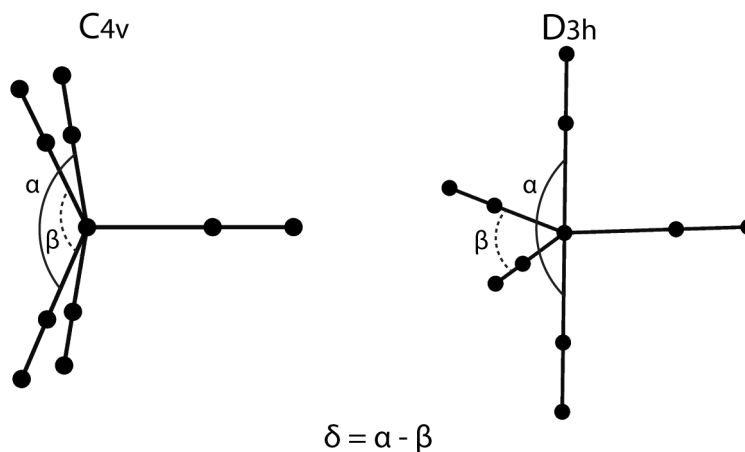


Abb. 9.6 – Schematische Darstellung zur Berechnung der δ -Winkel für die quadratische Pyramide (C_{4v}) und die trigonale Bipyramide (D_{3h}).

(O2–Cr1–O1) und für β $143.040(1)^\circ$ (O1#1–Cr1–O2#1) und damit einen Diederwinkel von 28.75° (Mo-Spezies: 25.75°). Dieser Wert liegt am oberen Rand des Bereichs einer quadratischen Pyramide. Diese ist allerdings so stark verzerrt, dass man durch geeignete Drehung des Moleküls auch das Motiv der trigonalen Bipyramide erkennen kann. In der Literatur ist die Struktur des $[\text{Mn}(\text{CO})_5]^-$ -Anions im PPh_4^+ -Salz als quadratische Pyramide beschrieben (siehe [22], Seite 2132 und [298]). Während bei diesem Beispiel die Art des Kations scheinbar Einfluss auf die Molekülgestalt hat, könnte es in der hier diskutierten Verbindung womöglich an der intrinsischen Fehlordnung des Anions liegen. Die beiden Komponenten weisen fünf unterschiedliche Cr–C- und C–O-Abständen auf, welche zusammen mit ausgewählten Bindungswinkeln in Tabelle 9.14 für $[\text{K}([2.2.2]\text{crypt})]_2[\text{Cr}(\text{CO})_5] \cdot 5\text{NH}_3$ und in Tabelle 9.15 für $[\text{Rb}([2.2.2]\text{crypt})]_2[\text{Mo}(\text{CO})_5] \cdot 5\text{NH}_3$ aufgelistet sind. Die Cr–C-Abstände sind erwartungsgemäß kürzer und die C–O-Abstände leicht länger als im neutralen Hexacarbonylchrom. Sie stimmen allerdings mit denen im trigonal bipyramidalen $[\text{Cr}(\text{CO})_5]^{2-}$ aus der Literatur überein. [264] Lediglich die Abstände, die sich zu den symmetriegenerierten Carbonylliganden ergeben, sind deutlich länger. Das Stickstoffatom N1, welches ein Kristallammoniakmolekül repräsentiert und ebenfalls nur zu 50% besetzt ist, liegt in direkter Nähe zum Sauerstoffatom O3 eines Carbonylliganden. Durch Anwenden des *SIMU*-Befehls werden die Auslenkungsparameter beider Atome angeglichen und so die Positionen stabilisiert. Dies führt dazu, dass die C3–O3-Bindung kürzer

Tab. 9.14 – Ausgewählte Abstände [\AA] und Winkel [$^\circ$] im fehlgeordneten $[\text{Cr}(\text{CO})_5]^{2-}$ -Anion.

Atome	Wert	Atome	Wert
Cr1–C1	1.8148(1)	Cr1–C2	1.8164(1)
Cr1–C3	1.8233(1)	Cr1–C1#1	1.9768(1)
Cr1–C2#1	1.973(1)	C1–O1	1.1554(1)
C2–O2	1.1533(1)	C3–O3	1.0619(1)
Cr1–C1–O1	162.086(1)	Cr1–C2–O2	163.266(1)
Cr1–C3–O3	176.119(1)	C1–Cr1–C2	158.355(1)
C1#1–Cr1–C2#1	129.106(1)	C2#1–Cr1–C3	117.166(1)
C1#1–Cr1–C3	113.725(1)	C1–Cr1–C3	100.771(1)
C2–Cr1–C3	100.873(1)		

Tab. 9.15 – Ausgewählte Abstände [\AA] und Winkel [$^\circ$] im fehlgeordneten $[\text{Mo}(\text{CO})_5]^{2-}$ -Anion.

Atome	Wert	Atome	Wert
Mo1–C1	1.9784(1)	Mo1–C2	1.981(1)
Mo1–C3	1.9707(1)	Mo1–C1#1	2.1106(1)
Mo1–C2#1	2.1129(1)	C1–O1	1.144(1)
C2–O2	1.1599(1)	C3–O3	1.1295(1)
Mo1–C1–O1	162.205(1)	Mo1–C2–O2	164.161(1)
Mo1–C3–O3	177.097(1)	C1–Mo1–C2	159.393(1)
C1#1–Mo1–C2#1	134.537(1)	C2#1–Mo1–C3	115.607(1)
C1#1–Mo1–C3	109.856(1)	C1–Mo1–C3	98.737(1)
C2–Mo1–C3	101.865(1)		

als üblich ist. Die Lage des Ammoniakmoleküls erscheint sinnvoll, indem man es der jeweils anderen Komponente zuordnet. Die Cr–C–O-Winkel entlang der Carbonylliganden in der quadratischen Grundfläche weichen mit durchschnittlich 162.7° stärker von idealen 180° ab, als der entsprechende Winkel entlang der Pyramidenspitze mit $176.119(1)^\circ$. Die Analyse der C–M–C-Winkel innerhalb der quadratischen Fläche der nahezu perfekt quadratisch pyramidalen $[\text{Mn}(\text{CO})_5]^-$ -Spezies zeigt, dass zwei ähnliche größere (154.7°) und vier ähnliche kleinere Winkel (87.3°) vorliegen müssen. Im hier diskutierten $[\text{Cr}(\text{CO})_5]^{2-}$ findet man für die Diagonalwinkel Werte von $158.355(1)^\circ$ für C1–Cr1–C2 und $129.106(1)^\circ$ für C1#1–Cr1–C2#1. Die kleineren C–M–C-Winkel reichen hingegen von $84.576(1)^\circ$ bis $85.732(1)^\circ$ und liegen damit nah beieinander. Die zweifach negative Ladung des Pentacarbonylchromats wird von zwei symmetriegenerierten, also identischen $[\text{K}([2.2.2]\text{crypt})]^+$ -Kationenkomplexen kompensiert. Das K-Atom wird mittig im Chelatmolekül von zwei N- und sechs O-Atomen in chemisch sinnvollen

und mit der Literatur übereinstimmenden Abständen koordiniert. [133] In der Struktur der Verbindung lassen sich außerdem vier Kristallammoniakmoleküle finden, die entweder in Freiräumen entlang der *b*- oder der *c*-Achse angeordnet sind. Abbildung 9.7 zeigt die Projektion von $[\text{K}([2.2.2]\text{crypt})]_2[\text{Cr}(\text{CO})_5] \cdot 5\text{NH}_3$ auf die *a/b*-Ebene, in der man deutlich die durch anionische und kationische Einheiten gebildeten Kanal-artigen Freiräume erkennen kann.

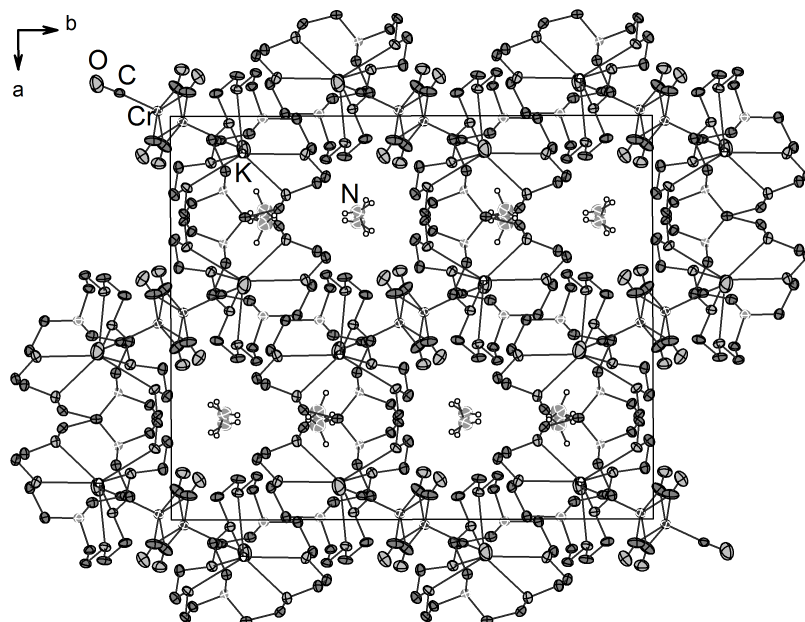


Abb. 9.7 – Die Projektionen von $[\text{K}([2.2.2]\text{crypt})]_2[\text{Cr}(\text{CO})_5] \cdot 5\text{NH}_3$ auf die *a/b*-Ebene. Ellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

9.4 [Cs([2.2.2]crypt)]₂[Mo(CO)₅]

9.4.1 Darstellung und Einkristallstrukturbestimmung

Die Verbindung entstand bei der Reaktion von Cs₅Bi₄ (40 mg, 0.026 mmol), [2.2.2]crypt (50 mg, 0.13 mmol) und Mo(CO)₃(η⁵-C₅H₅)H (13 mg, 0.05 mmol) in flüssigem Ammoniak. Die Datenerfassung erfolgte an einem SuperNova Einkristallröntgendiffraktometer (Mo-K_α, λ = 0.71073 Å, Eos-Detektor) von *Agilent Technologies*. Die Strukturlösung gelang mittels ShelXT in der Raumgruppe *P*2₁/*n* und die Verfeinerung mittels ShelXL. Als graphische Oberfläche wurde OLEX² verwendet. Übersehene Symmetrieelemente und Verzwilligungen konnten mit Hilfe der Software PLATON ausgeschlossen werden. Die H-Atome wurden mittels des AFIX23-Befehls (CH₂) konstruiert und mittels Reitermodell verfeinert.

Tab. 9.16 – Daten zur Messung und Verfeinerung von [Cs([2.2.2]crypt)]₂[Mo(CO)₅].

Kristallographische Daten			
Summenformel	C ₄₁ H ₇₂ Cs ₂ MoN ₄ O ₁₇	molare Masse [g/mol]	1254.78
Kristallsystem	monoklin	Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>
Elementarzelle	<i>a</i> = 13.22430(10) Å	<i>α</i> = 90°	
	<i>b</i> = 16.1431(2) Å	<i>β</i> = 90.9580(10)°	
	<i>c</i> = 24.3966(3) Å	<i>γ</i> = 90°	
	Volumen [Å ³]	Z, ρ [g/cm ³]	4, 1.600
μ [mm ⁻¹]	1.698	F(000)	2536.0
Kristallgröße [mm]	0.121×0.124×0.157	Kristallfarbe	rot
Temperatur [K]	123.0(2)	Messgerät	SuperNova
Röntgenquelle, λ [Å]	Mo-K _α , 0.71073	2θ-Bereich [°]	6.66–54.21
<i>hkl</i> -Bereich	−16 ≤ <i>h</i> ≤ 16		
	−19 ≤ <i>k</i> ≤ 20		
	−31 ≤ <i>l</i> ≤ 27		
Refl. alle / unabh.	33230 / 11436	Absorptionskorrektur	Gauß
Daten / Restr. / Par.	11436/0/586	<i>R</i> _{int}	3.20 %
<i>R</i> ₁ , ω <i>R</i> ₂ [<i>F</i> ² > 2σ(<i>F</i> ²)]	2.97 %, 6.17 %	Compl.	100 %
<i>R</i> ₁ , ω <i>R</i> ₂ (alle Daten)	3.90 %, 6.54 %	GooF	1.073
Δρ _{max/min} [e·Å ⁻³]	0.94/−0.54		

Aus demselben Reaktionsansatz konnte einen Tag später die in Abschnitt 9.6 diskutierte Verbindung [Cs([2.2.2]crypt)]₂[Mo(CO)₃(NH₃)(μ₂-NH₂)]₂·6NH₃ isoliert werden.

9.4.2 Strukturbeschreibung

$[\text{Cs}([2.2.2]\text{crypt})]_2[\text{Mo}(\text{CO})_5]$ kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$ und enthält in der asymmetrischen Einheit ein Mo-Atom, fünf Carbonylliganden und zwei $[\text{Cs}([2.2.2]\text{crypt})]^+$ -Kationenkomplexe (siehe Abb. 9.8). Die anionische Einheit stellt das

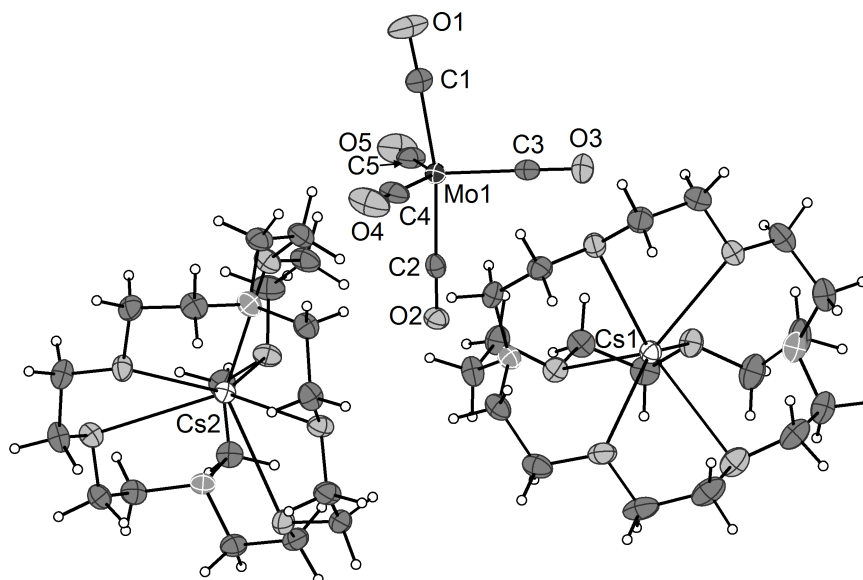


Abb. 9.8 – Die asymmetrische Einheit von $[\text{Cs}([2.2.2]\text{crypt})]_2[\text{Mo}(\text{CO})_5]$. Ellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

zweifach negativ geladene Pentacarbonylmolybdat dar, welches der 18-Valenzelektronenregel folgt (siehe [22], Seite 1588). Das Motiv der trigonal bipyramidalen Struktur ist in dieser Verbindung nicht symmetriegeneriert und weicht deswegen von der idealen Symmetrie ab. Die Mo–C-Bindungslängen sind im Vergleich zum $\text{Mo}(\text{CO})_6$ [287] leicht ver-

Tab. 9.17 – Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°] in $[\text{Mo}(\text{CO})_5]^{2-}$.

Atome	Wert	Atome	Wert
Mo1–C1	2.0155(1)	Mo1–C2	2.0176(1)
Mo1–C3	1.961(1)	Mo1–C4	1.989(1)
Mo1–C5	2.0002(1)	C1–O1	1.1647(1)
C2–O2	1.1636(1)	C3–O3	1.1779(1)
C4–O4	1.1799(1)	C5–O5	1.1708(1)
Mo1–C2–O2	177.317(1)	Mo1–C3–O3	179.197(1)
C2–Mo1–C5	85.294(1)	C3–Mo1–C1	96.683(1)
C1–Mo1–C2	168.107(1)		

kürzt aber ähnlich zu denen im heteroleptischen Komplex $[\text{Mo}(\text{C}_7\text{H}_8)(\text{CO})_3]$ [210] und

stimmen mit denen im $[K_3(NH_3)_9(NCO)][Mo(CO)_5]$ (siehe Abschnitt 9.2) überein. Die C–O-Abstände sind wie zu erwarten, im Vergleich zu den entsprechenden im Molybdänhexacarbonyl leicht verlängert. Weitere Abstände und ausgewählten Bindungswinkel sind in Tabelle 9.17 aufgelistet. Die Gesamtladung wird durch zwei $[Cs([2.2.2]crypt)]^+$ -Kationenkomplexe kompensiert, bei denen die Cs-Atome mittig von jeweils zwei N- und sechs O-Atomen koordiniert werden. Die Cs–N- und Cs–O-Abstände stimmen mit der Literatur überein. [122] Mit der Charakterisierung dieser Verbindung wurde erneut bewiesen, dass sich mit den metallischen Phasen A_5Bi_4 erfolgreiche Reduktionen in flüssigem Ammoniak durchführen lassen. Außerdem konnte gezeigt werden, dass sich der heteroleptische Hydrido-Carbonylkomplex $Mo(CO)_3(\eta^5-C_5H_5)H$ zur Darstellung des $[Mo(CO)_5]^{2-}$ eignet.

9.5 $[\text{K}([2.2.2]\text{crypt})]_3[\text{M}_2(\text{CO})_6(\mu_2\text{-OH})_3] \cdot x\text{NH}_3$, $\text{M}/x = \text{Mo}/3$, $\text{W}/4.5$

9.5.1 Darstellung und Einkristallstrukturbestimmung

Die isostrukturellen Verbindungen konnten aus den Reaktionsansätzen mit K_5Bi_4 (50 mg, 0.05 mmol), [2.2.2]crypt (91.3 mg, 0.25 mmol) und $\text{Mo}(\text{CO})_3(\eta^6\text{-C}_7\text{H}_8)$ (13 mg, 0.05 mmol) beziehungsweise K_5Bi_4 (50 mg, 0.05 mmol), [2.2.2]crypt (91.3 mg, 0.25 mmol) und $\text{W}(\text{CO})_3(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Cl}$ (17.8 mg, 0.05 mmol) in flüssigem Ammoniak isoliert werden. Die Datenerfassung für die Mo-Spezies erfolgte an einem Gemini ultra Einkristallröntgendiffraktometer (Mo- K_α , $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$, Atlas-Detektor) von *Oxford Diffraction* und für die W-Spezies an einem SuperNova Einkristallröntgendiffraktometer (Cu- K_α , $\lambda = 1.54184 \text{ \AA}$, Atlas-Detektor) von *Agilent Technologies*. Die Strukturlösungen gelangen mittels ShelXT in der Raumgruppe $P2_12_12$ und die Verfeinerungen mittels ShelXL. Als graphische Oberfläche wurde jeweils OLEX² verwendet. Übersehene Symmetrieelemente und Verzwilligungen konnten mit Hilfe der Software PLATON ausgeschlossen werden. Die H-Atome wurden in beiden Verbindungen mittels des AFIX23-Befehls (CH_2) konstruiert und mittels Reitermodell verfeinert. Die H-Atome an den Kristallammoniakmolekülen sowie an den OH-Gruppen konnten nicht in den Differenzfourierkarten lokalisiert werden. Bei der Mo-Spezies wurde eine Matrix zur Berücksichtigung des Inversionszwillings eingeführt (-1.0, 0.0, 0.0, 0.0, -1.0, 0.0, 0.0, 0.0, -1.0, BASF [0.38(19)]). Zur Isolation anderer Kristalle wurden die Schlenkgefäße bereits zuvor geöffnet. Trotz des Argon-Gegenstroms muss Luftfeuchtigkeit in die Reaktionslösungen gelangt sein, da sich nur dadurch die in den Verbindungen enthaltenen Hydroxidoliganden erklären lassen.

Tab. 9.18 – Daten zur Messung und Verfeinerung des Mo-Dimers.

Kristallographische Daten			
Summenformel	$C_{60}H_{108}K_3Mo_2N_9O_{27}$	molare Masse [g/mol]	1696.73
Kristallsystem	orthorhombisch	Raumgruppe	$P2_12_12$
Elementarzelle	$a = 27.433(2) \text{ \AA}$	$\alpha = 90^\circ$	
	$b = 23.664(5) \text{ \AA}$	$\beta = 90^\circ$	
	$c = 13.3325(11) \text{ \AA}$	$\gamma = 90^\circ$	
Volumen [\AA^3]	8655(2)	Z, ρ [g/cm ³]	4, 1.302
μ [mm ⁻¹]	0.507	F(000)	3552.0
Kristallgröße [mm]	$0.076 \times 0.154 \times 0.183$	Kristallfarbe	hellgelb
Temperatur [K]	123.0(2)	Messgerät	Gemini ultra
Röntgenquelle, $\bar{\lambda}$ [\AA]	Mo-K $_{\alpha}$, 0.71073	2θ -Bereich [$^\circ$]	6.69–48.81
hkl -Bereich	$-24 \leq h \leq 31$ $-15 \leq k \leq 27$ $-15 \leq l \leq 15$		
Refl. alle / unabhäng.	30120 / 14136	Absorptionskorrektur	empirisch
Daten / Restr. / Par.	14136/0/431	R_{int}	26.51 %
$R_1, \omega R_2$ [$F^2 > 2\sigma(F^2)$]	14.61 %, 29.53 %	Compl.	99 %
$R_1, \omega R_2$ (alle Daten)	30.62 %, 37.99 %	GooF	0.971
$\Delta\rho_{max/min}$ [e $\cdot\text{\AA}^{-3}$]	1.67/−1.02	Flack	0.38(19)

Tab. 9.19 – Daten zur Messung und Verfeinerung des W-Dimers.

Kristallographische Daten			
Summenformel	$C_{60}H_{108}K_3W_2N_{10.5}O_{27}$	molare Masse [g/mol]	1893.56
Kristallsystem	orthorhombisch	Raumgruppe	$P2_12_12$
Elementarzelle	$a = 27.2522(9) \text{ \AA}$	$\alpha = 90^\circ$	
	$b = 23.7271(7) \text{ \AA}$	$\beta = 90^\circ$	
	$c = 13.2843(4) \text{ \AA}$	$\gamma = 90^\circ$	
Volumen [\AA^3]	8589.8(5)	Z, ρ [g/cm ³]	4, 1.464
μ [mm ⁻¹]	6.812	F(000)	3850.0
Kristallgröße [mm]	$0.067 \times 0.076 \times 0.118$	Kristallfarbe	grün
Temperatur [K]	123.0(2)	Messgerät	SuperNova
Röntgenquelle, $\bar{\lambda}$ [\AA]	Cu-K $_{\alpha}$, 1.54184	2θ -Bereich [$^\circ$]	7.40–122.3
hkl -Bereich	$-23 \leq h \leq 30$ $-26 \leq k \leq 25$ $-15 \leq l \leq 11$		
Refl. alle / unabhäng.	25095 / 12651	Absorptionskorrektur	Gauß
Daten / Restr. / Par.	12651/0/912	R_{int}	8.60 %
$R_1, \omega R_2$ [$F^2 > 2\sigma(F^2)$]	7.47 %, 19.35 %	Compl.	96 %
$R_1, \omega R_2$ (alle Daten)	8.96 %, 20.61 %	GooF	1.088
$\Delta\rho_{max/min}$ [e $\cdot\text{\AA}^{-3}$]	4.11/−2.57		

9.5.2 Strukturbeschreibung

Die beiden Verbindungen kristallisieren isostrukturell in der orthorhombischen Raumgruppe $P2_12_12$. Sie unterscheiden sich lediglich in der Anzahl der Kristallammoniakmoleküle. Während die Mo-Spezies drei Kristallammoniakmoleküle aufweist, sind es in der W-Spezies 4.5. Die Strukturbeschreibung erfolgt aufgrund der nur moderaten Kristallqualität der Mo-Verbindung stellvertretend an der W-Spezies. Die Bindungsabstände und -winkel im Mo-Exemplar sind wegen der isotropen Verfeinerung der Leichtatome C, N und O nur bedingt verlässlich. Die asymmetrische Einheit umfasst das anionische Dimer $[\text{W}_2(\text{CO})_6(\mu_2\text{-(OH)}_3)]^{3-}$, drei $[\text{K}([2.2.2]\text{crypt})]^+$ -Kationenkomplexe und 4.5 Kristallammoniakmoleküle. Die anionische Einheit besteht aus zwei W-Atomen,

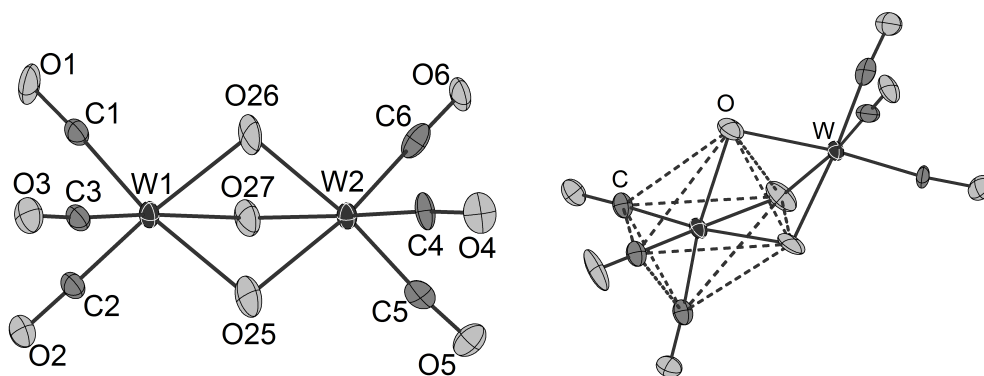


Abb. 9.9 – Die anionische Einheit $[\text{W}_2(\text{CO})_6(\mu_2\text{-(OH)}_3)]^{3-}$ in $[\text{K}([2.2.2]\text{crypt})]_3[\text{W}_2(\text{CO})_6(\mu_2\text{-(OH)}_3)] \cdot 4.5\text{NH}_3$ und eine Veranschaulichung der oktaedrischen Koordination. Ellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

sechs Carbonylliganden und drei $\mu_2\text{-OH}$ -Liganden (siehe Abb. 9.9, links). Der W–W-Abstand beträgt $3.3019(1) \text{ \AA}$ und ist damit deutlich zu lang für eine W–W-Einfach- oder Mehrfachbindung (siehe [22], Seite 1871). 18 Valenzelektronen werden für jedes W-Atom erreicht, indem man die Elektronen der dreifach negativen Ladung sowie die der verbrückenden Liganden jeweils zur Hälfte einem Atom anrechnet (siehe Tabelle 9.20, [22], Seite 2144). Es ergibt sich für jedes W-Atom eine verzerrt oktaedrische Umgebung, die in Abbildung 9.9 (rechts) veranschaulicht ist. Ausgewählte Abstände und Winkel finden sich in Tabelle 9.21. Die W–C- und die W–O-Abstände stimmen mit den entsprechenden im $\text{W}(\text{CO})_3(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Cl}$ und im $[\text{W}_2(\text{CO})_6(\mu_2\text{-OPh})_3]^{3-}$ -Dimer überein. [279, 299] Auch die Winkel entlang der Carbonylliganden und die an den Hydroxyloliganden W–O–W, stimmen mit denen im erwähnten W-Dimer überein. [279] In der Mo-Verbindung reichen die Mo–C-Abstände von $1.8973(1)$ bis $1.9500(1) \text{ \AA}$ und die Mo–O-Abstände von $1.9016(1)$ bis $2.3028(1) \text{ \AA}$. Im Rahmen der isotropen Verfeinerung

Tab. 9.20 – Berechnung der 18 Valenzelektronen für jedes W-Atom in $[\text{W}_2(\text{CO})_6(\mu_2\text{-OH})_3]^{3-}$.

$[\text{W}_2(\text{CO})_6(\mu_2\text{-OH})_3]^{3-}$	
W	$6e^-$
CO	$3 \times 2e^- = 6e^-$
$\mu_2\text{-(OH)}$	$0.5 \times 3 \times 3e^- = 4.5e^-$
Ladung	$0.5 \times 3e^- = 1.5e^-$
$18e^-$	

stimmen erstere mit denen im $\text{Mo}(\text{CO})_3(\eta^6\text{-C}_7\text{H}_8)$ überein und letztere mit den Mo–O-Abständen im $[\text{Mo}_2(\text{CO})_6(\mu_2\text{-(4-OC}_6\text{H}_4\text{NH}_2))_3]$. [300] Die Mo–C–O-Winkel entlang der sechs Carbonylliganden reichen von $171.936(9)$ bis $176.434(9)^\circ$. Die Winkel an den $\mu_2\text{-OH}$ -Liganden stimmen gut mit dem am $\mu_2\text{-(4-OC}_6\text{H}_4\text{NH}_2)$ -Ligand in der oben erwähnten Verbindung überein. Die Werte liegen bei $92.654(4)^\circ$ für Mo1–O25–Mo2, $91.620(4)^\circ$ für Mo1–O26–Mo2 und $92.591(4)^\circ$ für Mo1–O27–Mo2. Die Gesamtladung des Anions von -3 , formal den verbrückenden Liganden zugeordnet, wird durch drei $[K([2.2.2]\text{crypt})]^+$ -Kationenkomplexe kompensiert. Die mittig in den Chelatmolekülen positionierten K-Atome werden dabei von jeweils sechs O-Atomen und zwei N-Atomen koordiniert. Die K–O- und K–N-Abstände stimmen mit der Literatur überein. [133]

Tab. 9.21 – Ausgewählte Abstände [\AA] und Winkel $[\circ]$ in $[\text{W}_2(\text{CO})_6(\mu_2\text{-OH})_3]^{3-}$.

Atome	Wert	Atome	Wert
W1–C1	1.954(1)	W2–C4	1.9114(1)
W1–C2	1.9046(1)	W2–C5	1.9319(1)
W1–C3	1.9202(1)	W2–C6	1.9169(1)
W1–O25	2.284(1)	W2–O25	2.2885(1)
W2–O26	2.2804(1)	W2–O26	2.2711(1)
W3–O27	2.2828(1)	W2–O27	2.2493(1)
W1–C1–O1	176.896(3)	W1–O25–W2	92.458(2)
W1–O26–W2	93.012(2)	W1–O27–W2	93.529(2)

9.6 [Cs([2.2.2]crypt)]₂[Mo(CO)₃(NH₃)(μ₂-NH₂)]₂·6NH₃

9.6.1 Darstellung und Einkristallstrukturbestimmung

Die Verbindung entstand bei der Reaktion zwischen Cs₅Bi₄ (40 mg, 0.026 mmol), [2.2.2]crypt (50 mg, 0.13 mmol) und Mo(CO)₃(η⁵-C₅H₅)H (13 mg, 0.05 mmol) in flüssigem Ammoniak. Die Datenerfassung erfolgte an einem SuperNova Einkristallröntgendiffraktometer (Mo-K_α, λ = 0.71073 Å, Eos-Detektor) von *Agilent Technologies*. Die Strukturlösung gelang mittels ShelXT in der Raumgruppe *P*2₁/*n* und die Verfeinerung mittels ShelXL. Als graphische Oberfläche wurde OLEX² verwendet. Übersehene Symmetrieelemente und Verzwilligungen konnten mit Hilfe der Software PLATON ausgeschlossen werden. Die H-Atome wurden mittels des AFIX137-Befehls (NH₃) und des AFIX23-Befehls (CH₂) konstruiert und mittels Reitermodell verfeinert. Die H-Atome am verbrückenden Amidoligand konnten der Differenzfourierkarte entnommen und reitend verfeinert werden.

Tab. 9.22 – Daten zur Messung und Verfeinerung von [Cs([2.2.2]crypt)]₂[Mo(CO)₃(NH₃)(μ₂-NH₂)]₂·6NH₃.

Kristallographische Daten			
Summenformel	C ₄₂ H ₉₄ Cs ₂ Mo ₂ N ₁₄ O ₁₈	molare Masse [g/mol]	1541.01
Kristallsystem	monoklin	Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>
Elementarzelle	<i>a</i> = 14.69600(10) Å	<i>α</i> = 90°	
	<i>b</i> = 11.27570(10) Å	<i>β</i> = 102.8060(10)°	
	<i>c</i> = 19.8521(2) Å	<i>γ</i> = 90°	
	Volumen [Å ³]	<i>Z</i> , <i>ρ</i> [g/cm ³]	2, 1.595
μ [mm ⁻¹]	1.581	<i>F</i> (000)	1564.0
Kristallgröße [mm]	0.075 × 0.098 × 0.129	Kristallfarbe	gelb
Temperatur [K]	123.0(2)	Messgerät	SuperNova
Röntgenquelle, λ [Å]	Mo-K _α , 0.71073	2θ-Bereich [°]	6.65–61.01
<i>hkl</i> -Bereich	−20 ≤ <i>h</i> ≤ 20		
	−16 ≤ <i>k</i> ≤ 16		
	−28 ≤ <i>l</i> ≤ 28		
Refl. alle / unabh.	75791 / 9774	Absorptionskorrektur	Gauß
Daten / Restr. / Par.	9774/0/363	<i>R</i> _{int}	4.86 %
<i>R</i> ₁ , <i>ωR</i> ₂ [<i>F</i> ² > 2σ(<i>F</i> ²)]	2.59 %, 5.98 %	Compl.	100 %
<i>R</i> ₁ , <i>ωR</i> ₂ (alle Daten)	3.52 %, 6.37 %	GooF	1.051
Δ <i>ρ</i> _{max/min} [e·Å ⁻³]	1.14/−0.69		

Dieser Reaktionsansatz wurde bereits einen Tag zuvor geöffnet, um die in Abschnitt 9.4 diskutierte Verbindung [Cs([2.2.2]crypt)]₂[Mo(CO)₅] zu isolieren.

9.6.2 Strukturbeschreibung

$[\text{Cs}([2.2.2]\text{crypt})]_2[\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{NH}_3)(\mu_2\text{-NH}_2)]_2 \cdot 6\text{NH}_3$ kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$ und beinhaltet in der asymmetrischen Einheit ein Mo-Atom, drei Carbonylliganden, jeweils einen Ammin- und Amidoligand sowie einen $[\text{Cs}([2.2.2]\text{crypt})]^+$ -Kationenkomplex und drei Ammoniakmoleküle, von denen zwei an das Cs-Atom koordinieren und eines als Kristallammoniak vorliegt. Die anionische Einheit wird durch

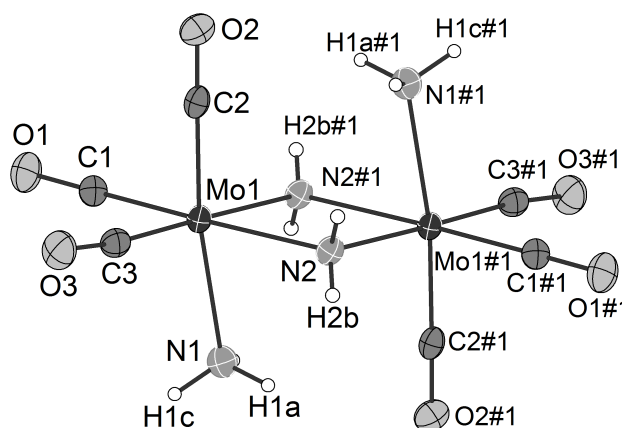


Abb. 9.10 – Die anionische Einheit $[\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{NH}_3)(\mu_2\text{-NH}_2)]_2^{2-}$ in $[\text{Cs}([2.2.2]\text{crypt})]_2[\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{NH}_3)(\mu_2\text{-NH}_2)]_2 \cdot 6\text{NH}_3$. Symmetriecode: #1: 1-x, 2-y, 1-z. Ellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

das Symmetrielement der Inversion zum $[\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{NH}_3)(\mu_2\text{-NH}_2)]_2^{2-}$ -Dimer vervollständigt (siehe Abb. 9.10). Der Mo–Mo-Abstand beläuft sich auf 3.5836(1) Å und ist damit zu lang für eine Mo–Mo-Einfach- oder Mehrfachbindung (siehe [22], Seite 1871). Um die Anwendbarkeit der 18 Valenzelektronen-Regel auf ein Mo-Atom zu bestätigen wird das Dimer in zwei Monomere zerlegt (siehe [22], Seite 2144). Die halbierte Gesamtladung wird dabei je einem Mo-Atom zugeschrieben. Die einzelnen Elektronen-

Tab. 9.23 – Berechnung der 18 Valenzelektronen für jedes Mo-Atom in $[\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{NH}_3)(\mu_2\text{-NH}_2)]_2^{2-}$.

$[\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{NH}_3)(\mu_2\text{-NH}_2)]_2^{2-}$	
Mo	$6e^-$
CO	$3 \times 2e^- = 6e^-$
NH ₃	$2e^-$
$\mu_2\text{-(NH}_2\text{)}$	$3e^-$
Ladung	$0.5 \times 2e^- = 1e^-$
$18e^-$	

beiträge werden in Tabelle 9.23 aufgelistet. Innerhalb des Dimers ergibt sich für jedes Mo-Atom eine verzerrt oktaedrische Koordination. Ausgewählte Abstände und Winkel sind in Tabelle 9.24 aufgelistet. Die Mo–C-Abstände liegen dabei im Mittel bei 1.93 Å und die C–O-Abstände bei 1.19 Å. Im Vergleich mit dem eingesetzten Komplex $\text{Mo}(\text{CO})_3(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{H}$ sind erstere leicht verkürzt und letztere leicht verlängert. Unter Berücksichtigung der veränderten geometrischen Koordination stimmen sie aber trotzdem gut mit der Literatur überein. [301] Der NH_3 -Ligand weist zum Mo-Atom einen Abstand von 2.3368(1) Å auf und entspricht damit der Literatur. [302, 303] Eine Verbindung mit einem verbrückenden $\mu_2\text{-NH}_2$ -Ligand und einem vergleichbar langen Mo–N-Abstand konnte nicht gefunden werden. Die Exemplare, die den Mo1–N2- und Mo1–N2#1-Abständen am ehesten entsprechen, zeigen Werte von 2.148(2) Å [304] und 2.151(3) Å. [305] Die Gesamtladung wird formal den beiden anionischen Amidoliganden zugeschrieben und von zwei symmetriegenerierten, also identischen, $[\text{Cs}([2.2.2]\text{crypt})]^+$ -Komplexen neutralisiert. Das Cs-Atom liegt mittig im $[2.2.2]\text{crypt}$ -Molekül und wird von zwei N- und sechs O-Atomen koordiniert. Die Cs–N- und Cs–O-Abstände stimmen mit der Literatur überein. [122] Zusätzlich zum Chelatmolekül koordiniert das Cs-Atom zwei Ammoniakmoleküle in den Abständen 3.7888(1) Å für Cs1–N5 und 3.791(1) Å für Cs1–N6. [117]

Tab. 9.24 – Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°] in $[\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{NH}_3)(\mu_2\text{-NH}_2)]_2^{2-}$.

Atome	Wert	Atome	Wert
Mo1–C1	1.9419(1)	Mo1–N2–Mo1#1	104.541(1)
Mo1–C2	1.9083(1)	Mo1–C1–O1	176.097(1)
Mo1–C3	1.9452(1)	C1–Mo1–N2	174.004(1)
Mo1–N1	2.3368(1)	C2–Mo1–N1	172.246(1)
Mo1–N2	2.2629(1)	C2–Mo1–N2	93.756(1)
Mo1–N2#1	2.2681(1)	N1–Mo1–N2	78.962(1)
C1–O1	1.1864(1)	N2–Mo1–N2#1	75.459(1)

9.7 $[K([2.2.2]crypt)]_4[Cr_4(CO)_{12}(\mu_3-OH)_4] \cdot 19NH_3$

9.7.1 Darstellung und Einkristallstrukturbestimmung

Die Verbindung entstand bei der Reaktion zwischen K_5Bi_4 (50 mg, 0.048 mmol), $[2.2.2]crypt$ (91 mg, 0.24 mmol) und $Cr(CO)_3(\eta^6-C_6H_6)$ (31 mg, 0.15 mmol) im Verhältnis 1:5:3 in flüssigem Ammoniak. Die Datenerfassung erfolgte an einem SuperNova Einkristallröntgendiffraktometer (Cu- K_α , $\lambda = 1.54184 \text{ \AA}$, Atlas-Detektor) von *Agilent Technologies*. Die Strukturlösung gelang mittels ShelXT in der Raumgruppe $P\bar{1}$ und die Verfeinerung mittels ShelXL. Als graphische Oberfläche wurde OLEX² verwendet. Übersehene Symmetrieelemente und Verzwilligungen konnten mit Hilfe der Software PLATON ausgeschlossen werden. Die H-Atome wurden mittels des AFIX23-Befehls (CH_2) konstruiert und mittels Reitermodell verfeinert. Aufgrund des nur moderaten Datensatzes konnten die H-Atome der verbrückenden OH-Liganden sowie der Kristallammoniakmoleküle nicht in der Differenzfourierkarte gefunden werden. Das Schlenkge-

Tab. 9.25 – Daten zur Messung und Verfeinerung von $[K([2.2.2]crypt)]_4[Cr_4(CO)_{12}(\mu_3-OH)_4] \cdot 19NH_3$.

Kristallographische Daten			
Summenformel	$C_{84}H_{142}K_4Cr_4N_{27}O_{40}$	molare Masse [g/mol]	2534.64
Kristallsystem	triklin	Raumgruppe	$P\bar{1}$
Elementarzelle	$a = 17.3202(12) \text{ \AA}$ $b = 17.8914(12) \text{ \AA}$ $c = 22.3565(15) \text{ \AA}$	$\alpha = 93.869(5)^\circ$ $\beta = 100.019(6)^\circ$ $\gamma = 92.525(5)^\circ$	
Volumen [\AA^3]	6795.7(8)	Z, ρ [g/cm ³]	2, 1.239
μ [mm ⁻¹]	4.334	F(000)	2654.0
Kristallgröße [mm]	$0.1112 \times 0.1217 \times 0.3062$	Kristallfarbe	orange
Temperatur [K]	123.0(2)	Messgerät	SuperNova
Röntgenquelle, $\bar{\lambda}$ [\AA]	Cu- K_α , 1.54184	2θ -Bereich [$^\circ$]	7.11–122.3
hkl -Bereich	$-19 \leq h \leq 19$ $-15 \leq k \leq 20$ $-25 \leq l \leq 25$		
Refl. alle / unabhäng.	44604 / 20716	Absorptionskorrektur	Gauß
Daten / Restr. / Par.	20716/0/1432	R_{int}	16.61 %
$R_1, \omega R_2$ [$F^2 > 2\sigma(F^2)$]	11.42 %, 27.69 %	Compl.	99 %
$R_1, \omega R_2$ (alle Daten)	23.44 %, 36.36 %	GooF	0.971
$\Delta\rho_{max/min}$ [e· \AA^{-3}]	1.85/−0.63		

fß wurde zuvor zur Isolation eines Kristalls von $[K([2.2.2]crypt)]_3[Bi_3Cr_2(CO)_6] \cdot 5NH_3$ (siehe Abschnitt 8.6) geöffnet. Dabei muss trotz des Argon-Gegenstroms Luftfechtig-

keit an die Reaktionslösung gelangt sein, denn nur so lässt sich das Auftreten der Hydroxidoliganden erklären. Aus Ansätzen mit den gleichen Edukten aber unterschiedlichen stöchiometrischen Verhältnissen konnten $[\text{K}([2.2.2]\text{crypt})]_3(\eta^3\text{-Bi}_3)\text{Cr}(\text{CO})_3 \cdot 10\text{NH}_3$ (siehe Abschnitt 8.5) und womöglich die reduzierte und fehlgeordnete Pentacarbonylat-spezies $[\text{K}([2.2.2]\text{crypt})]_2[\text{Cr}(\text{CO})_5]$ (siehe Abschnitt 9.3) gefunden werden. Bei letzterer ließ die schlechte Qualität des Kristalls allerdings keine eindeutige Bestimmung zu. Durch die Anzahl der Kationenkomplexe konnten Rückschlüsse auf die Ladung des Anions gezogen werden und die teilweise vorhandene Unterbesetzung der Carbonylliganden und des Cr-Atoms deuten eine intrinsische Fehlordnung an.

9.7.2 Strukturbeschreibung

$[\text{K}([2.2.2]\text{crypt})]_4[\text{Cr}_4(\text{CO})_{12}(\mu_3\text{-OH})_4] \cdot 19\text{NH}_3$ kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ und umfasst in der asymmetrischen Einheit eine vollständige Formeleinheit. Die anionische Einheit setzt sich aus vier Chrom-, 16 Sauerstoff- und zwölf Kohlenstoffatomen zusammen. Der Kern bildet dabei eine verzerrte Cuban-Struktur aus, bei welcher abwechselnd die Cr- und O-Atome an den Ecken positioniert sind (siehe Abb. 9.11). Die

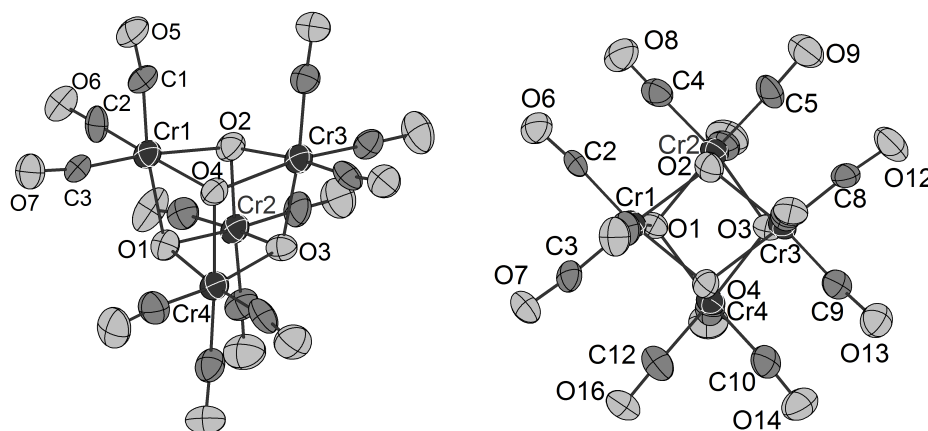


Abb. 9.11 – Verschiedene Perspektiven auf die anionische Einheit $[\text{Cr}_4(\text{CO})_{12}(\mu_3\text{-OH})_4]^{4-}$ in $[\text{K}([2.2.2]\text{crypt})]_4[\text{Cr}_4(\text{CO})_{12}(\mu_3\text{-OH})_4] \cdot 19\text{NH}_3$. Ellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Koordinationssphäre jedes Cr-Atoms wird durch drei Carbonylliganden abgesättigt, so dass sich jeweils eine verzerrt oktaedrische Umgebung ergibt. Ausgewählte Abstände und Winkel können in Tabelle 9.27 eingesehen werden. Die Cr–Cr-Abstände liegen mit rund 3.32 Å außerhalb des Bereichs von Cr–Cr-Bindungen (siehe [22], Seiten 1858 und 1864). Die Wasserstoffatome an den verbrückenden $\mu_3\text{-OH}$ -Liganden konnten zwar

nicht als Maxima in der Differenzfourierkarte gefunden werden, die Positionen der H-Atome würden aber zu einer leicht verzerrten tetraedrischen Koordinationsumgebung der O-Atome führen. 18 Valenzelektronen werden an jedem Cr-Atom also dadurch

Tab. 9.26 – Berechnung der 18 Valenzelektronen für jedes Cr-Atom in $[Cr_4(CO)_{12}(\mu_3-OH)_4]^{4-}$.

$[Cr_4(CO)_{12}(\mu_3-OH)_4]^{4-}$	
Cr	$6e^-$
CO	$3 \times 2e^- = 6e^-$
$\mu_3-(OH)$	$0.25 \times 4 \times 5e^- = 5e^-$
Ladung	$0.25 \times 4e^- = 1e^-$
$18e^-$	

erreicht, dass Bindungen zu Carbonyl- und μ_3 -Hydroxidoliganden ausgebildet werden (siehe [22], Seite 2144). Eine Auflistung der einzelnen Elektronenbeiträge findet sich in Tabelle 9.26. Die Cr–O-Abstände liegen für die Hydroxidoliganden im Mittel bei 2.11 Å und für die Carbonylliganden bei 1.80 Å. Die C–O-Abstände innerhalb der Carbonylliganden belaufen sich auf rund 1.19 Å. Damit stimmen alle Bindungslängen mit den entsprechenden in der Verbindung $[Et_4N]_4[Cr_4(CO)_{12}(\mu_3-OH)_4]$ aus der Literatur überein. [281] Die Gesamtladung des Anions von -4 , formal den Hydroxidoliganden zugeschrieben, wird von vier $[K([2.2.2]crypt)]^+$ -Kationenkomplexen kompensiert. Die

Tab. 9.27 – Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°] in $[Cr_4(CO)_{12}(\mu_3-OH)_4]^{4-}$.

Atome	Wert	Atome	Wert
Cr1–O1	2.132(7)	Cr1–O1–Cr2	102.0(3)
Cr1–O2	2.113(7)	Cr1–O2–Cr3	103.4(3)
Cr1–O4	2.102(7)	Cr1–O4–Cr3	102.1(3)
Cr2–O1	2.131(7)	Cr1–O1–Cr4	103.2(3)
Cr2–O2	2.097(8)	O4–Cr1–O2	75.4(3)
Cr2–O3	2.087(2)	O4–Cr3–O2	74.6(3)
Cr3–O2	2.102(7)	O1–Cr1–O2	75.2(3)
Cr3–O3	2.112(7)	O3–Cr3–O4	72.8(3)
Cr3–O4	2.152(7)	C3–Cr1–O2	174.3(4)
Cr4–O1	2.110(7)	C2–Cr1–O4	171.8(4)
Cr4–O3	2.110(1)	C1–Cr1–O1	171.0(4)
Cr4–O4	2.085(8)	C2–Cr1–C3	86.6(5)
Cr1–C1	1.796(12)	C1–Cr1–C2	86.9(6)
Cr1–C2	1.829(13)	Cr1–C1–O5	171.2(10)
C1–O5	1.198(13)	Cr1–C2–O6	174.6(9)

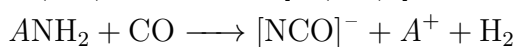
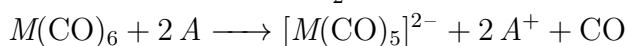
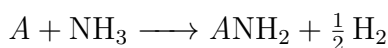
vier K-Atome liegen jeweils mittig im Chelatmolekül und werden gleichmäßig und in sinnvollen Abständen von zwei N- und sechs O-Atomen koordiniert. [133]

9.8 Zusammenfassung

Die direkten Reduktionen der Metallcarbonylkomplexe der 6. Gruppe in flüssigem Ammoniak brachten Kristallstrukturen von ein-, zwei- und mehrkernigen Carbonylmetallaten hervor. Es konnte gezeigt werden, dass sich sowohl homoleptische als auch heteroleptische Carbonylkomplexe als Ausgangssubstanzen sowie Alkalimetalle als auch metallische Bismutphasen als Reduktionsmittel für erfolgreichen Umsetzungen in flüssigem Ammoniak eignen. Die Mo-Spezies für Kalium $[\text{K}_3(\text{NH}_3)_9(\text{NCO})][\text{Mo}(\text{CO})_5]$ (siehe Abschnitt 9.2, [306]), Rubidium $[\text{Rb}([2.2.2]\text{crypt})]_2[\text{Mo}(\text{CO})_5] \cdot 5\text{NH}_3$ (siehe Abschnitt 9.3) und für Caesium $[\text{Cs}([2.2.2]\text{crypt})]_2[\text{Mo}(\text{CO})_5]$ (siehe Abschnitt 9.4, [307]) stellen nach unserem Kenntnisstand die ersten mittels Einkristallröntgenstrukturanalyse charakterisierten Kristallstrukturen von Molybdän-Carbonylalten dar.

Die isostrukturellen Dimere $[\text{K}([2.2.2]\text{crypt})]_3[\text{M}_2(\text{CO})_6(\mu_2\text{-OH})_3] \cdot x\text{NH}_3$ ($M = \text{Mo}$, $x = 3$; $M = \text{W}$, $x = 4.5$, siehe Abschnitt 9.5) sowie die in Abschnitt 9.6 vorgestellte Amido-verbrückte Verbindung $[\text{Cs}([2.2.2]\text{crypt})]_2[\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{NH}_3)(\mu_2\text{-NH}_2)]_2 \cdot 3\text{NH}_3$ reihen sich problemlos in die Liste der negativ geladenen Dimere der Chromgruppe ein. Das Cuban-Anion $[\text{Cr}_4(\text{CO})_{12}(\mu_3\text{-OH})_4]^{4-}$ (siehe Abschnitt 9.7) konnte zusätzlich zu einer in der Literatur bekannten Struktur als Ammoniakat mit 19 Kristallammoniakmolekülen isoliert werden.

Wie *Behrens* und *Büchner* berichteten, reagiert Kohlenmonoxid mit Alkalimetallen in flüssigem Ammoniak zu Acetylendiolen. [32, 33, 258–261] Außerdem ist die Entstehung von Alkalimetallamiden in Ammoniak-Alkalimetall-Lösungen und die Freisetzung von Kohlenmonoxid bei Reduktionen von Carbonylkomplexen mit Alkalimetallen bekannt. [31–33, 250] Bei den in Abschnitt 9.2 durchgeführten Umsetzungen der Hexacarbonyl mit Kalium oder Rubidium konnten allerdings keine Hinweise auf die Entstehung dieser Verbindungen gefunden werden. Stattdessen wurden vier neue Carbonylmetallate ausnahmslos als $[\text{A}_3(\text{NH}_3)_9(\text{NCO})][\text{M}(\text{CO})_5]$ ($\text{A} = \text{K}$, Rb und $\text{M} = \text{Cr}$, Mo , W , [306]) identifiziert. Sie kristallisieren isostrukturell in der hexagonalen Raumgruppe $P6_3/m$ und enthalten jeweils ein perfekt trigonal bipyramidales $[\text{M}(\text{CO})_5]^{2-}$ -Anion (D_{3h} -Symmetrie), drei $[\text{A}(\text{NH}_3)_3]^+$ -Kationenkomplexe und ein fehlgeordnetes $[\text{NCO}]^-$ -Molekül. Letzteres kann, wie von *Behrens* und *Ruyter* dokumentiert, durch die Reaktion zwischen Alkalimetallamiden und Kohlenmonoxid hergestellt werden. [308] Es können daher die folgenden Reaktionsgleichungen formuliert werden:



Zusammenfassend kann angenommen werden, dass die Reduktion von Hexacarbonylen der Chromgruppe mit drei Äquivalenten Alkalimetall in flüssigem Ammoniak eher zur Entstehung des Cyanatanions als zum postulierten Acetylendiolat führt.

Die Fehlordnung, die in den Metallcarbonylanionen aus Abschnitt 9.3 mit der allgemeinen Summenformel $[A([2.2.2]\text{crypt})]_2[M(\text{CO})_5] \cdot 5\text{NH}_3$ ($A = \text{K, Rb}$ und $M = \text{Cr, Mo}$) auftritt, konnte als intrinsisches Merkmal dieser Verbindungen ausgemacht werden. Interessant ist dabei, dass diese Fehlordnung aber nicht in der Kristallstruktur von $[\text{Cs}([2.2.2]\text{crypt})]_2[\text{Mo}(\text{CO})_5]$ auftritt und gleichzeitig auch keine Kristallkristallammoniakmoleküle eingelagert werden. Diese in Abschnitt 9.4 beschriebene Verbindung stellt außerdem das bislang einzig bekannte Cs-Exemplar der Carbonylmetallate der Chromgruppe dar. Versuche, bei denen die analoge Spezies durch Reduktionen der homoleptischen Hexacarbonyle mit oder ohne des Chelatmittels $[2.2.2]\text{crypt}$ blieben ohne Erfolg.

10 Homoatomare Polyanionen des Phosphors, Arsens und Antimons

Kapitelübersicht

Tab. 10.1 – Übersicht über die im Kapitel diskutierten Verbindungen.

Verbindung	
$[K([18]\text{Krone-6})]_2HE_7 \cdot 2NH_3$, $E = P, As$	Abschnitt 10.2
$[K_{0.5}([18]\text{Krone-6})]K_{0.1}Rb_{0.3}Cs_{2.1}P_7 \cdot 7NH_3$	Abschnitt 10.3
$[Rb([18]\text{Krone-6})]Rb_2P_7 \cdot xNH_3$, $x = 5.5$ und 6	Abschnitt 10.4
$[K([18]\text{Krone-6})]_4P_{14} \cdot 12NH_3$	Abschnitt 10.5
$[K([18]\text{Krone-6})]_3As_{11} \cdot 18NH_3$	Abschnitt 10.6
$[Rb([2.2.2]\text{crypt})][Rb([18]\text{Krone-6})]_2As_{11}$, RT	Abschnitt 10.7
$[Cs([18]\text{Krone-6})]_4As_{14} \cdot 8NH_3$	Abschnitt 10.8
$[Rb([18]\text{Krone-6})]_4As_{14} \cdot C_{12}H_{10} \cdot 4NH_3$	Abschnitt 10.9
$[K([2.2.2]\text{crypt})]_2Sb_4 \cdot NH_3$	Abschnitt 10.10
$[Cs([2.2.2]\text{crypt})]_2[Cs(NH_3)_2]Sb_7 \cdot 3NH_3$	Abschnitt 10.11

10.1 Einführung

Die Begriffe Zintlphasen und Zintlionen wurden bereits zu Beginn dieser Arbeit erklärt. Es soll daher in dieser Kapiteleinführung gezielt auf ausgewählte polyanionische Käfigstrukturen eingegangen werden. Die zwei bekanntesten Motive für solche Gruppe 15-Käfige zeigen die Nortricyclan-ähnlichen Heptapnictidtrianionen E_7^{3-} und die Trishomocuban-ähnlichen Undecapnictidtrianionen E_{11}^{3-} . Daneben gibt auch Spezies, die durch oxidative Kupplungsprozesse gebildet werden. [309] Dazu gehört das aus zwei E_7 -Einheiten aufgebaute E_{14}^{4-} oder das E_{22}^{4-} , welches aus zwei E_{11} -Fragmenten besteht. Beide Verbindungstypen enthalten eine zusätzliche E - E -Bindung. Im Arbeitskreis *Korber* werden diese polyanionischen Käfige durch gezielte Synthesen oder als Nebenprodukte aus Reaktionen in flüssigem Ammoniak isoliert und mittels der Einkristallröntgenstrukturanalyse charakterisiert. Flüssiges Ammoniak ist ein polar protisches Lösungsmittel, weshalb es nicht verwundert, dass auch protonierte Käfigspezies wie HE_7^{2-} oder HE_{11}^{2-} isoliert werden können. Tabelle 10.3 gibt einen Überblick über die am Arbeitskreis synthetisierten Verbindungen mit den genannten Käfigmotiven. Aufgrund der Vielzahl an solchen bislang gefundenen Zintl-Ionen erhebt diese Liste keinen Anspruch auf Vollständigkeit. Ein besonderes Motiv, das an dieser Stelle noch erwähnt werden soll, ist das des E_4^{2-} -Anions. Es handelt sich dabei um einen planaren Vierring mit sechs π -Elektronen, der nach der Hückel-Regel den Aromaten zugesprochen werden kann (siehe [1], Seiten 148). Das erste Mal synthetisiert wurde es 1977 für das Element Bismut von *Cisar* und *Corbett* als $[K([2.2.2]crypt)]_2Bi_4$. [186] Einige Jahre später, 1984 gelang die Darstellung des nächst leichteren Homologen $[K([2.2.2]crypt)]_2Sb_4$ durch *Critchlow* und *Corbett*. [310] $[Na(NH_3)_5]_2As_4 \cdot 3NH_3$ und $Cs_2P_4 \cdot 2NH_3$ wurden von *Korber et al.* in den Jahren 2002 und 2003 aus flüssigem Ammoniak isoliert. [155, 311, 312] Eine Übersicht über die am Arbeitskreis dargestellten E_4^{2-} -Verbindungen findet sich in Tabelle 10.2.

Tab. 10.2 – Übersicht über die am Arbeitskreis synthetisierten E_4^{2-} -Verbindungen. Kein Anspruch auf Vollständigkeit.

E_4^{2-} , $E = P, As$	
$[Na(NH_3)_5]_2P_4 \cdot 3NH_3$ [313]	$Cs_2P_4 \cdot 2NH_3$ [312, 314]
$[K([18]Krone-6)]_2P_4 \cdot 8.5NH_3$ [314]	
$[Li(NH_3)_4]_2As_4$ [315, 316]	$[Na(NH_3)_5]_2As_4 \cdot 3NH_3$ [311, 315, 316]
$[K([18]Krone-6)]_2As_4$ [29]	$[(Rb_{0.65}Cs_{0.35})([2.2.2]crypt)]_2As_4 \cdot 2NH_3$ [29, 316]

Tab. 10.3 – Übersicht über die am Arbeitskreis synthetisierten E_7^{3-} , E_{11}^{3-} , E_{14}^{4-} , E_{22}^{4-} , HE_7^{2-} und HE_{11}^{2-} -Verbindungen. Kein Anspruch auf Vollständigkeit.

E_7^{3-} , $E = \text{P} - \text{Bi}$	
(PPh ₄) ₂ HP ₇ ·3NH ₃ [317, 318]	Li ₃ P ₇ ·THF [317]
[Li(NH ₃) ₄] ₃ (PH ₂)HP ₇ [314]	[Li(NH ₃) ₄] ₂ Cs ₂ (PH ₂)P ₇ ·2NH ₃ [314]
[Li _{1.5} K _{1.5}]P ₇ ·14.5NH ₃ [314]	[Na(NH ₃) ₅](PH ₂){[Na(NH ₃) ₃] ₃ P ₇ }·NH ₃ [319]
K ₃ P ₇ ·7NH ₃ [319]	[Rb([18]Krone-6)] ₂ RbP ₇ ·4NH ₃ [320]
Rb ₃ P ₇ ·7NH ₃ [321]	CsP ₇ [322]
[Cs([18]Krone-6)] ₂ [Cs ₂ ([18]Krone-6)]–	Cs ₃ P ₇ ·3NH ₃ [323]
–Cs ₂ (P ₇) ₂ ·20NH ₂ [324]	
[Rb([2.2.2]crypt)] ₂ HAs ₇ ·3NH ₃ [29]	[Li(NH ₃) ₄] ₃ As ₇ ·NH ₃ [147, 325]
[Li(NH ₃) ₄] ₃ As ₇ ·2NH ₃ [313]	[Na([2.2.2]crypt)] ₂ NaAs ₇ ·3NH ₃ [29]
[Na([2.2.2]crypt)]Na ₂ As ₇ ·5NH ₃ [29]	[K([18]Krone-6)] ₃ K ₃ (As ₇) ₂ ·10NH ₃ [29]
[K([18]Krone-6)] ₆ (As ₇) ₂ ·7NH ₃ [29]	[K([2.2.2]crypt)] ₄ K ₂ (As ₇) ₂ ·10NH ₃ [29]
[Rb([18]Krone-6)] ₂ Rb(NH ₃) ₂ As ₇ [326]	[Rb([18]Krone-6)] ₃ As ₇ ·8NH ₃ [29, 147]
[Rb([18]Krone-6)] ₆ As ₇ ·As ₁₁ ·15.5NH ₃ [25]	[Cs([18]Krone-6)][Cs ₂ ([18]Krone-6)]As ₇ ·7NH ₃ [25]
[Cs([18]Krone-6)] ₃ As ₇ ·6NH ₃ [25]	[Ba([2.2.2]crypt)(NH ₃) ₂] ₂ –
[Cs([18]Krone-6)] ₃ As ₇ ·8NH ₃ [25]	–[Ba(NH ₃) ₃ (As ₇) ₂]·31NH ₃ [326]
Cs(PPh ₄) ₂ As ₇ ·5NH ₃ [29, 147]	(NMe ₄) ₂ CsAs ₇ ·NH ₃ [325]
Cs ₃ As ₇ ·6NH ₃ [147, 325]	[Cs([18]Krone-6)] ₃ (As _{5.70} Sb _{1.30})·6NH ₃ [29]
[Na([2.2.2]crypt)] ₂ NaSb ₇ ·3NH ₃ [29]	[K([18]Krone-6)] ₃ Sb ₇ ·4NH ₃ [29]
[Rb([2.2.2]crypt)] ₃ Sb ₇ ·5NH ₃ [29]	[Rb([18]Krone-6)] ₃ Sb ₇ ·4NH ₃ [149, 326]
{[Cs([18]Krone-6)] ₃ Sb ₇ } ₂ ·9NH ₃ [327]	[Na(DB[18]Krone-6)] ₂ NaBi ₇ ·11.9NH ₃ [35]
E_{11}^{3-} , $E = \text{P} - \text{Sb}$	
[Cs([2.2.2]crypt)] ₂ HP ₁₁ ·7NH ₃ [314]	Li ₃ P ₁₁ ·17NH ₃ [309, 328]
[Na(NH ₃) ₅] ₃ P ₁₁ ·3NH ₃ [314]	[Na(NH ₃) ₅] ₃ P ₁₁ ·NH ₃ [317]
[Cs([18]Krone-6)] ₂ CsP ₁₁ ·8NH ₃ [326]	Cs ₃ P ₁₁ ·3NH ₃ [315]
[Cs([2.2.2]crypt)] ₃ P ₁₁ ·5NH ₃ [329]	[Cs([18]Krone-6)] ₃ P ₁₁ ·2NH ₃ [329]
BaCsP ₁₁ ·11NH ₃ [309, 330]	[Rb([2.2.2]crypt)] ₂ [Rb(NH ₃) ₂ (THF)]–
[Rb([18]Krone-6)] ₃ As ₁₁ ·5NH ₃ [25]	–As ₁₁ ·3NH ₃ [326]
[Rb([2.2.2]crypt)] ₃ As ₁₁ ·4NH ₃ [326]	[Cs([18]Krone-6)] ₃ As ₁₁ ·17NH ₃ [25]
[Cs([18]Krone-6)] ₂ CsAs ₁₁ ·8NH ₃ [29, 161]	[Cs ₂ ([18]Krone-6)] ₃ (As ₁₁) ₂ ·18NH ₃ [326]
[K([18]Krone-6)] ₆ (Sb ₁₁) ₂ ·23NH ₃ [29]	[K([18]Krone-6)(NH ₃) ₂] ₃ Sb ₁₁ ·5.5NH ₃ [161]
E_{14}^{4-} , $E = \text{P} - \text{As}$	
[Li(NH ₃) ₄] ₄ P ₁₄ ·NH ₃ [16, 331]	[Cs([18]Krone-6)] ₃ CsP ₁₄ ·5NH ₃ [320]
[K([18]Krone-6)] ₄ As ₁₄ ·11NH ₃ [326]	[Rb([18]Krone-6)] ₄ As ₁₄ ·6NH ₃ [16, 29]
[Cs([18]Krone-6)] ₄ As ₁₄ ·10.5NH ₃ [25]	Ba ₃ P ₁₄ ·18NH ₃ [332]
E_{22}^{4-} , $E = \text{P}$	
(NEtMe ₃) ₄ P ₂₂ ·2NH ₃ [309]	(NEt ₂ Me ₂) ₄ P ₂₂ ·2NH ₃ [333]

10.2 [K([18]Krone-6)]₂HE₇·2NH₃, E= P, As

10.2.1 Darstellung und Einkristallstrukturbestimmung

Die Verbindungen konnten aus den Reaktionen zwischen K₃P₇ (70 mg, 0.21 mmol), [18]Krone-6 (55 mg, 0.21 mmol) und 1-Ethyl-4-[(4-n-hexylphenyl)ethynyl]benzol (61 mg, 0.21 mmol) beziehungsweise K₃As₇ (50 mg, 0.08 mmol), [18]Krone-6 (62 mg, 0.24 mmol) und AuPPh₃Cl (38 mg, 0.08 mmol) in flüssigem Ammoniak isoliert werden. Die Datenerfassungen erfolgten an einem SuperNova Einkristallröntgendiffraktometer (Mo-K_α, λ= 0.71073 Å, Eos-Detektor) von *Agilent Technologies*. Die Strukturlösungen gelang mittels ShelXT in der Raumgruppe *P*₂₁/*n* und die Verfeinerungen mittels ShelXL. Als graphische Oberfläche wurde OLEX² verwendet. Übersehene Symmetrieelemente und Verzwillingungen konnten mit Hilfe der Software PLATON ausgeschlossen werden. Die H-Atome wurden mittels des AFIX23-Befehls (CH₂) konstruiert und mittels Reitermodell verfeinert. Die am HP₇²⁻ und am HAs₇²⁻ befindlichen H-Atome wurden als Maxima in der Differenzfourierkarte lokalisiert und frei verfeinert. Bei der P-Spezies konnten

Tab. 10.4 – Daten zur Messung und Verfeinerung von [K([18]Krone-6)]₂HP₇·2NH₃.

Kristallographische Daten			
Summenformel	C ₂₄ H ₄₉ K ₂ P ₇ N ₂ O ₁₂	molare Masse [g/mol]	852.64
Kristallsystem	monoklin	Raumgruppe	<i>P</i> ₂ ₁ / <i>n</i>
Elementarzelle	<i>a</i> = 10.2314(3) Å <i>b</i> = 18.4618(6) Å <i>c</i> = 22.1519(6) Å	<i>α</i> = 90° <i>β</i> = 97.974(3)° <i>γ</i> = 90°	
Volumen [Å ³]	4143.8(2)	<i>Z</i> , <i>ρ</i> [g/cm ³]	4, 1.367
<i>μ</i> [mm ⁻¹]	0.551	F(000)	1784.0
Kristallgröße [mm]	0.0821×0.1048×0.1486	Kristallfarbe	gelb
Temperatur [K]	123.0(2)	Messgerät	SuperNova
Röntgenquelle, <i>λ</i> [Å]	Mo-K _α , 0.71073	2 <i>θ</i> -Bereich [°]	6.24–55.8
<i>hkl</i> -Bereich	–13 ≤ <i>h</i> ≤ 13 –24 ≤ <i>k</i> ≤ 23 –29 ≤ <i>l</i> ≤ 28		
Refl. alle / unabhäng.	79535 / 9864	Absorptionskorrektur	Gauß
Daten / Restr. / Par.	9864/0/428	<i>R</i> _{int}	13.74 %
<i>R</i> ₁ , <i>ωR</i> ₂ [<i>F</i> ² > 2 <i>σ</i> (<i>F</i> ²)]	5.49 %, 12.37 %	Compl.	100 %
<i>R</i> ₁ , <i>ωR</i> ₂ (alle Daten)	9.41 %, 14.36 %	GooF	1.039
Δ <i>ρ</i> _{max/min} [e·Å ⁻³]	0.64/–0.35		

die H-Atome an den Ammoniakmolekülen in der Differenzfourierkarte zwar gefunden werden, allerdings führte eine Verfeinerung stets zu schlechteren Gütefaktoren. Die H-

Tab. 10.5 – Daten zur Messung und Verfeinerung von $[K([18]\text{Krone-6})]_2\text{HAs}_7 \cdot 2\text{NH}_3$.

Kristallographische Daten			
Summenformel	$\text{C}_{24}\text{H}_{52}\text{K}_2\text{As}_7\text{N}_2\text{O}_{12}$	molare Masse [g/mol]	1163.31
Kristallsystem	monoklin	Raumgruppe	$P2_1/n$
Elementarzelle	$a = 10.31840(10) \text{ \AA}$ $b = 18.5797(2) \text{ \AA}$ $c = 22.5175(2) \text{ \AA}$	$\alpha = 90^\circ$ $\beta = 97.5780(10)^\circ$ $\gamma = 90^\circ$	
Volumen [\AA^3]	4279.19(7)	Z, ρ [g/cm^3]	4, 1.806
μ [mm^{-1}]	5.644	F(000)	2300.0
Kristallgröße [mm]	$0.057 \times 0.081 \times 0.163$	Kristallfarbe	orange
Temperatur [K]	123.0(2)	Messgerät	SuperNova
Röntgenquelle, $\bar{\lambda}$ [\AA]	Mo-K α , 0.71073	2θ -Bereich [$^\circ$]	6.68–57.4
hkl -Bereich	$-13 \leq h \leq 13$ $-25 \leq k \leq 25$ $-30 \leq l \leq 29$		
Refl. alle / unabhäng.	59605 / 11033	Absorptionskorrektur	Gauß
Daten / Restr. / Par.	11033/48/483	R_{int}	5.23 %
$R_1, \omega R_2$ [$F^2 > 2\sigma(F^2)$]	3.61 %, 7.94 %	Compl.	100 %
$R_1, \omega R_2$ (alle Daten)	5.69 %, 8.82 %	GooF	1.024
$\Delta\rho_{\text{max/min}}$ [$\text{e} \cdot \text{\AA}^{-3}$]	1.23/−0.75		

Atome der Ammoniakmoleküle in der As-Spezies konnten bis auf eines nicht gefunden werden.

10.2.2 Strukturbeschreibung

Die Verbindungen $[K([18]\text{Krone-6})]_2\text{HE}_7 \cdot 2\text{NH}_3$ für P und As kristallisieren isostrukturell in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$. Eine Strukturbeschreibung erfolgt stellvertretend an der As-Spezies, Bindungsabstände und -winkel werden in gesonderten Tabellen aufgelistet. Die asymmetrischen Einheit enthält eine HAs_7^{2-} -Einheit und zwei $[K([18]\text{Krone-6})]^+$ -Komplexe sowie zwei Ammoniakmoleküle. Die anionische Komponente stellt der Nortricyclan-ähnliche Arsen-Käfig dar, dessen dreifach negative Ladung durch Protonierung am As2 auf eine Gesamtladung von -2 gesenkt wird. Das Anion weist eine Fehlordnung auf, die durch Anwenden des *mSplit*-Befehls auf fünf der sieben Käfigatome aufgelöst werden konnte (siehe Abb. 10.1). Zusätzlich wurde der *SIMU*-Befehl auf die As-Atome angewendet. Es ergibt sich für die zwei Komponenten ein Besetzungsverhältnis von 95 zu 5. Die Atome As3 und As5 gehören beiden Komponenten an und sind deshalb zu 100% besetzt. Das H-Atom wurde nur für die Hauptkomponente in der Differenzfourierkarte als Maximum gefunden. Ausgewählte

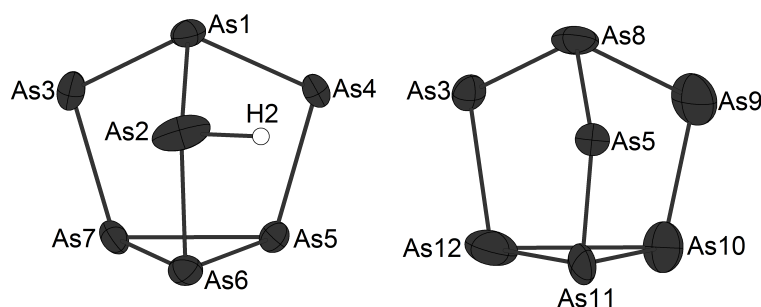


Abb. 10.1 – Die anionische Einheit HAs_7^{2-} in $[\text{K}([18]\text{Krone-6})]_2\text{HAs}_7\cdot 2\text{NH}_3$ (links) mit der fehlgeordneten Komponente (rechts). Ellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Abstände und Winkel für die Hauptkomponente finden sich in Tabelle 10.6, auf eine Analyse der fehlgeordneten Komponente wird verzichtet (für P-Spezies siehe Tab. 10.7). Grundsätzlich stimmen die Werte mit denen eines As_7^{3-} -Käfigs aus der Literatur überein [147], allerdings ergeben sich aufgrund der Protonierung Abweichungen rund um das As2-Atom. Die Abstände As1–As2 und As2–As6 sind länger als die entsprechenden entlang der nicht-protonierten As-Atome. Die Winkel As3–As1–As2 und As4–As1–As2 mit $96.838(1)^\circ$ sind kleiner als der Winkel As3–As1–As4. Ebenfalls gestaucht im Vergleich zu den analogen Winkeln im Käfig sind As2–As6–As5 mit $101.157(1)^\circ$ und As2–As6–As7. Der Winkel As1–As2–As6 ist hingegen etwas größer als die entsprechenden im Käfig. Diese Unterschiede stehen in Einklang mit der Analyse von *T. Hanauer* für das HAs_7^{2-} -Anion in $[\text{Rb}([2.2.2]\text{crypt})]_2\text{HAs}_7\cdot 3\text{NH}_3$. [29] Der H–As-Abstand ist um 0.2 \AA kürzer als der analoge Abstand in *Hanauers* Exemplar und die umgebenden As1/6–As2–H2-Winkel sind im Vergleich deutlich grö-

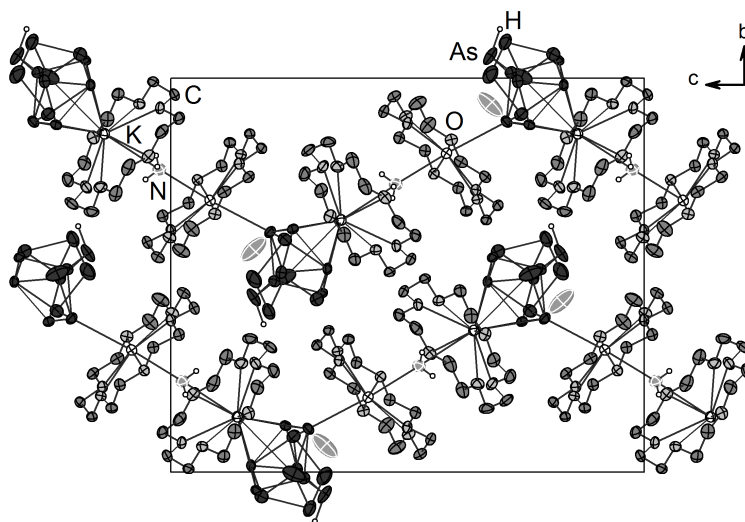
Tab. 10.6 – Ausgewählte Abstände [\AA] und Winkel [$^\circ$] in der Hauptkomponente des HAs_7^{2-} .

Atome	Wert	Atome	Wert
As1–As2	2.4372(1)	As1–As3–As7	99.285(1)
As1–As3	2.3768(1)	As1–As2–As6	102.254(1)
As1–As4	2.3797(1)	As1–As4–As5	99.474(1)
As2–As6	2.3837(1)	As2–As6–As7	101.267(1)
As4–As5	2.3607(1)	As3–As7–As6	107.239(1)
As3–As7	2.3617(1)	As4–As5–As6	106.409(1)
As5–As7	2.4821(1)	As3–As1–As2	97.805(1)
As5–As6	2.4725(1)	As4–As1–As3	106.211(1)
As6–As7	2.4602(1)	As1–As2–H2	109.066(1)
As2–H2	1.3813(1)	As6–As2–H2	98.242(1)

Tab. 10.7 – Ausgewählte Abstände [\AA] und Winkel [$^\circ$] in HP_7^{2-} .

Atome	Wert	Atome	Wert
P1–P2	2.1949(1)	P1–P3–P7	98.409(1)
P1–P3	2.1684(1)	P1–P2–P6	102.023(1)
P1–P4	2.1630(1)	P1–P4–P5	98.954(1)
P2–P6	2.1763(1)	P2–P6–P7	100.830(1)
P4–P5	2.1470(1)	P3–P7–P6	107.668(1)
P3–P7	2.1500(1)	P4–P5–P6	106.912(1)
P5–P7	2.2595(1)	P3–P1–P2	98.340(1)
P5–P6	2.2455(1)	P4–P1–P3	106.163(1)
P6–P7	2.2379(1)	P1–P2–H2	106.009(1)
P2–H2	1.2041(1)	P6–P2–H2	86.724(1)

ber. Diese Abweichungen sind womöglich auf die Fehlordnung im Käfig zurückzuführen. Die gleichen Tendenzen gelten für die isostrukturelle P-Spezies, und werden auch von *J. Aschenbrenner* bei der Analyse des HP_7^{2-} -Anions in $[\text{PPh}_4]_2\text{HP}_7 \cdot 3\text{NH}_3$ beschrieben. [318] Die von *F. Kraus* charakterisierte Verbindung $[\text{Li}(\text{NH}_3)_4]_3(\text{PH}_2)(\text{HP}_7)$ enthält einen so stark fehlgeordneten HP_7^{2-} -Käfig, dass eine aussagekräftige Analyse der geometrischen Parameter nicht möglich war. [314] Ladungsneutralität wird durch die zwei [18]Krone-6-chelatisierten Atome K1 und K2 erreicht. An K1 koordinieren η^4 -artig die

**Abb. 10.2** – Die Projektion von $[\text{K}([18]\text{Krone-6})]_2\text{HAS}_7 \cdot 2\text{NH}_3$ auf die b/c -Fläche. Zur Übersicht wurden die H-Atome der Chelatmoleküle entfernt. Ellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Käfig-Atome As3, As4, As5 und As7, wobei die K1–As-Abstände von 3.4691(1) bis

3.735(1) Å reichen. K1 ist mit 1.7107(1) Å stark aus der O-Fläche des Chelatliganden ausgelenkt. An K2 koordiniert hingegen η^1 -artig das As3-Atom im Abstand von 3.4758(1) Å. Es ist mit 0.288(1) Å deutlich geringer aus der O-Fläche ausgelenkt. Die beiden Kationenkomplexe sind über ein Ammoniakmolekül (N1) in den Abständen 3.2616(1) Å für K1–N1 und 2.8615(1) Å für K2–N1 und im Winkel 171.683(1)° für K1–N1–K2 verknüpft. Durch die Koordinationen zwischen den kationischen und anionischen Einheiten ergeben sich Stränge entlang der kristallographischen c -Achse (siehe Abb. 10.2). Der Verknüpfungswinkel beträgt 142.712(1)° für K1–As3–K2.

10.3 $[\text{K}_{0.5}([\text{18}]\text{Krone-6})]\text{K}_{0.1}\text{Rb}_{0.3}\text{Cs}_{2.1}\text{P}_7\cdot 7\text{NH}_3$

10.3.1 Darstellung und Einkristallstrukturbestimmung

Die Verbindung wurde von *C. Lorenz* aus der Reaktion zwischen $\text{K}_6\text{Rb}_6\text{Si}_{17}$ (100 mg, 0.08 mmol), Cs_3P_7 (50 mg, 0.08 mmol), $\text{Ni}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)_2$ (104 mg, 0.16 mmol) und [18]Krone-6 (21.5 mg, 0.08 mmol) in flüssigem Ammoniak synthetisiert und isoliert. Die Datenerfassung erfolgte an einem SuperNova Einkristallröntgendiffraktometer (Mo- K_α , $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$, Eos-Detektor) von *Agilent Technologies*. Die Strukturlösung gelang mittels ShelXT in der Raumgruppe $P2_1/n$ und die Verfeinerung mittels ShelXL. Als graphische Oberfläche wurde OLEX² verwendet. Übersehene Symmetrieelemente und Verzwilligungen konnten mit Hilfe der Software PLATON ausgeschlossen werden. Die H-Atome wurden mittels des AFIX23-Befehls (CH_2) konstruiert und mittels Reitermodell verfeinert. Die H-Atome an den Ammoniakmolekülen wurden als Maxima aus der Differenzfourierkarte entnommen und frei verfeinert.

Tab. 10.8 – Daten zur Messung und Verfeinerung von $[\text{K}_{0.5}([\text{18}]\text{Krone-6})]\text{K}_{0.1}\text{Rb}_{0.3}\text{Cs}_{2.1}\text{P}_7\cdot 7\text{NH}_3$.

Kristallographische Daten			
Summenformel	$\text{C}_6\text{H}_{33}\text{Cs}_{2.12}\text{Rb}_{0.28}\text{K}_{0.6}\text{P}_7\text{N}_7\text{O}_3$	molare Masse [g/mol]	797.23
Kristallsystem	monoklin	Raumgruppe	$P2_1/c$
Elementarzelle	$a = 9.7301(2) \text{ \AA}$	$\alpha = 90^\circ$	
	$b = 21.8854(3) \text{ \AA}$	$\beta = 109.828(2)^\circ$	
	$c = 14.1243(3) \text{ \AA}$	$\gamma = 90^\circ$	
		$Z, \rho [\text{g/cm}^3]$	4, 1.872
Volumen [\AA^3]	2829.42(10)	F(000)	1455.0
$\mu [\text{mm}^{-1}]$	3.707	Kristallfarbe	farblos
Kristallgröße [mm]	$0.074 \times 0.084 \times 0.137$	Messgerät	SuperNova
Temperatur [K]	123.0(2)	2θ -Bereich [$^\circ$]	7.14–52.0
Röntgenquelle, $\lambda [\text{\AA}]$	Mo- K_α , 0.71073		
hkl -Bereich	$-12 \leq h \leq 12$		
	$-26 \leq k \leq 27$		
	$-17 \leq l \leq 17$		
Refl. alle / unabhäng.	32806 / 5557	Absorptionskorrektur	Gauß
Daten / Restr. / Par.	5557/0/333	R_{int}	2.97 %
$R_1, \omega R_2 [F^2 > 2\sigma(F^2)]$	1.89 %, 3.99 %	Compl.	100 %
$R_1, \omega R_2$ (alle Daten)	2.41 %, 4.16 %	GooF	1.051
$\Delta\rho_{\text{max/min}} [\text{e}\cdot\text{\AA}^{-3}]$	0.36/−0.43		

10.3.2 Strukturbeschreibung

Die Verbindung kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$ und enthält in der asymmetrischen Einheit einmal die Formeleinheit. Die anionische Komponente stellt der Nortricyclan-ähnliche P_7^{3-} -Käfig dar, dessen P–P-Bindungen von 2.1279(1) bis 2.2761(1) Å reichen und mit der Literatur übereinstimmen. [155, 156] Die negative

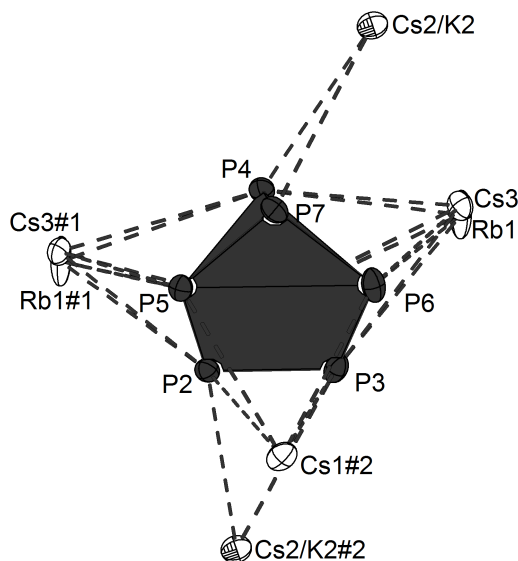


Abb. 10.3 – Die Koordinationssphäre des P_7^{3-} -Käfigs in $[K_{0.5}([18]\text{Krone-6})]K_{0.1}Rb_{0.3}Cs_{2.1}P_7 \cdot 7NH_3$. Ellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Symmetriecodes: #1: $x, 1.5-y, 0.5+z$; #2: $-1+x, y, z$.

Ladung des Käfigs wird durch die Summe der vorhandenen Kationen kompensiert. Die Atome Cs1 und K1 liegen auf den speziellen Lagen $2c$ und $2a$ mit jeweils der Lage-symmetrie $[-1]$ (Inversionszentren) und sind deswegen nur zu 50% besetzt. Cs2 und K2 werden mittels des *EXYZ*-Befehls auf die gleiche Position mit den Besetzungsfaktoren von 90% und 10% gefestigt. Cs3 und Rb1 liegen hingegen nicht exakt auf der gleichen Lage sondern werden mittels des *mSplit*-Befehls in zwei Komponente mit 72% und 28% Besetzung geteilt. Der P_7^{3-} -Käfig weist insgesamt fünf Kationen-Kontakte auf (siehe Abb. 10.3). An das Cs1-Kation koordinieren dabei η^4 -artig die Käfig-Atome P2, P3, P5 und P6 mit den Cs-P-Abständen von 3.5771(1) bis 3.8487 Å. Das mischbesetzte Cs2/K2-Atom wird zweimal an unterschiedliche Seiten des Käfigs gebunden, davon einmal über die Atome P4 und P7 in den Abständen 3.7725(1) und 3.7184(1) Å und einmal über P2 und P3 in Abständen von 3.6262(1) und 3.9325(1) Å. Über zwei η^4 -artige Kon-

takte koordinieren an die gesplitteten Kationen Cs3 und Rb1 einerseits die Käfig-Atome P1, P3, P4 und P6, wobei die Cs-P-Abstände von 3.5580(1) bis 3.9177(1) Å und die Rb-P-Abstände von 3.6065(1) bis 3.8514(1) Å reichen, und andererseits P1, P2, P4 und P5 mit den Cs-P-Abständen von 3.6183(1) bis 3.7248(1) Å und den Rb-P-Abständen von 3.5080(1) bis 4.6015(1) Å. Die Koordinationssphären der Kationen sind in der Abbil-

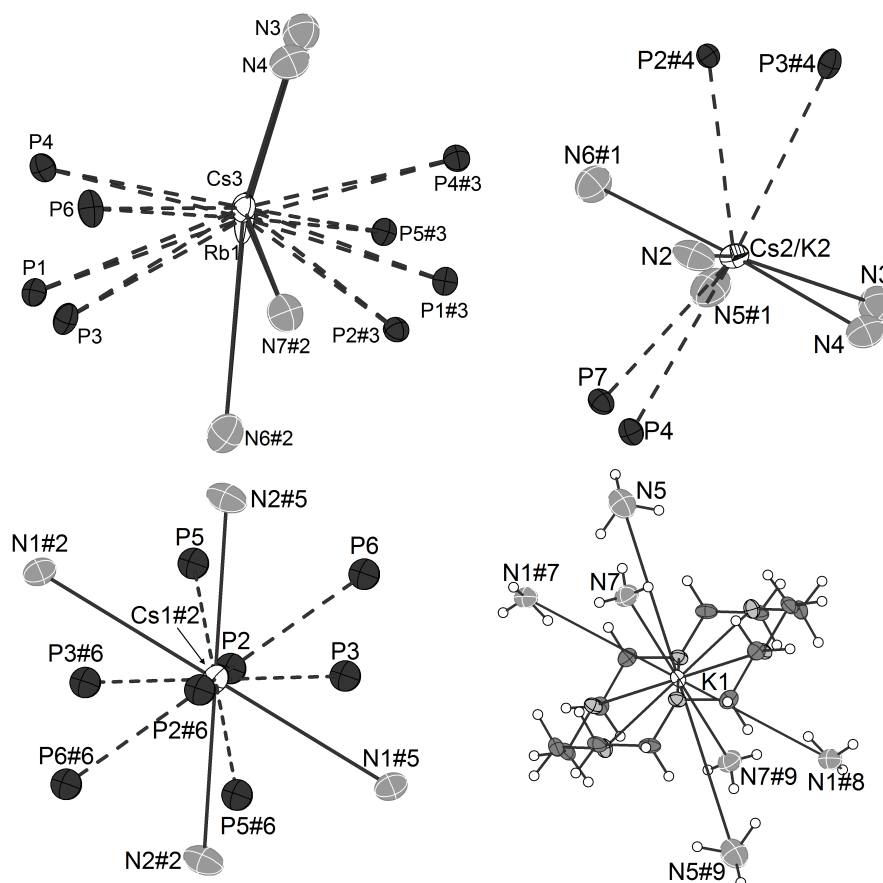


Abb. 10.4 – Die Koordinationssphären der vier Kationenpositionen in $[K_{0.5}([18]\text{Krone-6})]K_{0.1}Rb_{0.3}Cs_{2.1}P_7 \cdot 7NH_3$. Ellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Symmetriecodes: #1: $x, 1.5-y, 0.5+z$; #2: $-1+x, y, z$; #3: $x, 1.5-y, -0.5+z$; #4: $1+x, y, z$; #5: $1-x, 1-y, 2-z$; #6: $-x, 1-y, 2-z$; #7: $2-x, 1-y, 2-z$; #8: $x, y, -1+z$; #9: $2-x, 1-y, 1-z$.

dung 10.4 dargestellt. Neben Kontakten zu den P-Atomen der P_7^{3-} -Käfige findet man in der Kristallstruktur auch Kationen-Ammoniak-Koordinationen. Die Abstände wurden dabei für K–N auf 2.90 Å, für Rb–N auf 3.87 Å und für Cs–N auf 3.93 Å beschränkt. Das K1-Atom bildet mit dem Chelatmolekül einen $[(K[18]\text{Krone-6})]^+$ -Komplex, bei dem es mittig und nicht-ausgelenkt von sechs O-Atomen gebunden wird. Es weist zusätzlich Kontakte zu sechs Ammoniakmolekülen auf, die Abstände sind mit 2.8916(1)

bis 4.8012(1) Å allerdings teilweise sehr lang. Die Verknüpfung der Käfige wird wie

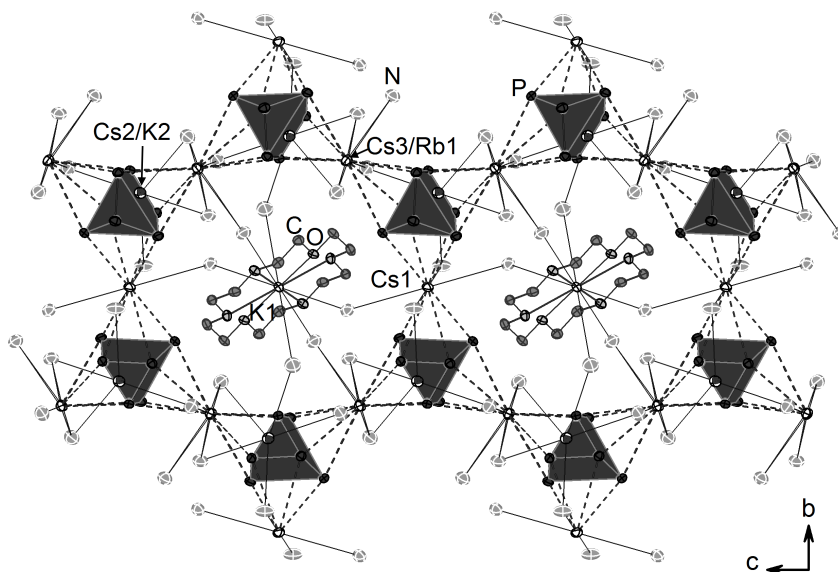


Abb. 10.5 – Die Projektion von $[K_{0.5}([18]\text{Krone-6})]K_{0.1}Rb_{0.3}Cs_{2.1}P_7 \cdot 7NH_3$ auf die b/c -Ebene. Zur Übersicht wurden die H-Atome entfernt. Ellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

in Abbildung 10.5 abgebildet je nach kristallographischer Richtung durch bestimmte Kationen hervorgerufen. Entlang der b -Achse erfolgt sie über Cs1-Kationen, entlang der c -Achse über Cs3- und Rb1-Atome und ein räumliches Netzwerk (a -Richtung) wird durch die Cs2/K2-Mischkationen aufgebaut. Es ergeben sich innerhalb der b/c -Ebene hexagonale Kanäle, in denen die $[(K[18]\text{Krone-6})]^+$ -Komplexe durch Ammoniakmoleküle koordiniert sind.

10.4 [Rb([18]Krone-6)]Rb₂P₇ · xNH₃, x = 5.5 und 6

10.4.1 Darstellung und Einkristallstrukturbestimmung

Die Verbindungen mit 5.5 Ammoniakmolekülen konnte aus der in Abschnitt 7.5 diskutierten Reaktion mit den Edukten Rb₃P₇, [2.2.2]crypt, [18]Krone-6 und InPh₃ isoliert werden, die mit sechs Ammoniakmolekülen entstand in einem Ansatz mit Rb₃P₇ (70 mg, 0.15 mmol), 1-n-Hexyl-4-[(p-tolyl)ethynyl]benzol (41 mg, 0.15 mmol) und [18]Krone-6 (39 mg, 0.15 mmol). Die Datenerfassungen erfolgten an einem SuperNova (Cu-K_α, λ = 1.54184 Å, Atlas-Detektor) und an einem GV50 Einkristallröntgendiffraktometer (Cu-K_α, λ = 1.54184, Titan-Detektor) von *Agilent Technologies*. Die Strukturlösung gelang jeweils mittels ShelXT in der Raumgruppe C2/c und in P2₁2₁2₁ und die Verfeinerung mittels ShelXL. Als graphische Oberfläche wurde OLEX² verwendet. Übersehene Symmetrieelemente und Verzwilligungen konnten mit Hilfe der Software PLATON ausgeschlossen werden. Die H-Atome wurden mittels des AFIX23- (CH₂) oder des AFIX137-Befehls (NH₃) konstruiert und mittels Reitermodell verfeinert. Die H-Atome der verbrückenden Ammoniakmoleküle konnten nicht in der Differenzfourierkarte gefunden werden.

Tab. 10.9 – Daten zur Messung und Verfeinerung von [Rb([18]Krone-6)]Rb₂P₇·5.5NH₃.

Kristallographische Daten			
Summenformel	C ₁₂ H ₃₀ Rb ₃ P ₇ N _{5.5} O ₆	molare Masse [g/mol]	820.61
Kristallsystem	monoklin	Raumgruppe	C2/c
Elementarzelle	a = 38.7819(8) Å	α = 90°	
	b = 9.0923(2) Å	β = 105.394(2)°	
	c = 39.3985(9) Å	γ = 90°	
Volumen [Å ³]	13394.1(5)	Z, ρ [g/cm ³]	16, 1.628
μ [mm ⁻¹]	9.011	F(000)	6472.0
Kristallgröße [mm]	0.3339 × 0.1909 × 0.138	Kristallfarbe	gelb
Temperatur [K]	123.0(2)	Messgerät	SuperNova
Röntgenquelle, λ [Å]	Cu-K _α , 1.54184	2θ-Bereich [°]	7.5–124.8
hkl-Bereich	−44 ≤ h ≤ 43		
	−10 ≤ k ≤ 10		
	−45 ≤ l ≤ 43		
Refl. alle / unabh.	47030 / 10601	Absorptionskorrektur	Gauß
Daten / Restr. / Par.	10601/0/674	R _{int}	5.93 %
R ₁ , ωR ₂ [F ² > 2σ(F ²)]	4.51 %, 11.28 %	Compl.	99 %
R ₁ , ωR ₂ (alle Daten)	5.92 %, 12.12 %	GooF	1.059
Δρ _{max/min} [e·Å ⁻³]	1.68/−0.81		

Tab. 10.10 – Daten zur Messung und Verfeinerung von [Rb([18]Krone-6)]Rb₂P₇·6NH₃.

Kristallographische Daten			
Summenformel	C ₁₂ H ₃₀ Rb ₃ P ₇ N ₆ O ₆	molare Masse [g/mol]	827.62
Kristallsystem	orthorhombisch	Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ 2 ₁ 2 ₁
Elementarzelle	<i>a</i> = 9.06890(10) Å <i>b</i> = 9.91990(10) Å <i>c</i> = 38.2428(4) Å	α = 90° β = 90° γ = 90°	
Volumen [Å ³]	3440.42(6)	Z, ρ [g/cm ³]	4, 1.598
μ [mm ⁻¹]	8.780	F(000)	1632.0
Kristallgröße [mm]	0.3447 × 0.1486 × 0.0787	Kristallfarbe	gelb
Temperatur [K]	123.0(2)	Messgerät	GV50
Röntgenquelle, $\bar{\lambda}$ [Å]	Cu-K α , 1.54184	2 θ -Bereich [°]	9.2–133.2
<i>hkl</i> -Bereich	–10 ≤ <i>h</i> ≤ 9 –11 ≤ <i>k</i> ≤ 11 –45 ≤ <i>l</i> ≤ 45		
Refl. alle / unabhäng.	49828 / 6059	Absorptionskorrektur	Gauß
Daten / Restr. / Par.	6059/0/309	<i>R</i> _{int}	5.43 %
<i>R</i> ₁ , ωR_2 [<i>F</i> ² > 2 σ (<i>F</i> ²)]	3.29 %, 8.76 %	Compl.	100 %
<i>R</i> ₁ , ωR_2 (alle Daten)	3.38 %, 8.81 %	GooF	1.134
$\Delta\rho_{max/min}$ [e·Å ⁻³]	1.25/–0.56	Flack	–0.020(8)

10.4.2 Strukturbeschreibung

[Rb([18]Krone-6)]Rb₂P₇·5.5NH₃ kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe *C*2/*c* und enthält in der asymmetrischen Einheit zwei Nortricyclan-ähnliche P₇^{3–}-Käfige, zwei [Rb([18]Krone-6)]⁺-Kationenkomplexe, vier Rb-Kationen und elf Ammoniakmoleküle. Eines der nicht-chelatisierten Rb-Kationen wurde mittels des *mSplit*-Befehls in die zwei jeweils halbbesetzten Komponenten Rb6 und Rb7 geteilt. Außerdem musste dieser Befehl bei fünf der Ammoniakmoleküle angewendet werden. Es ergeben sich die Paare N5/6, N7/8, N11/12, N13/14 und N15/16. Sechs weitere sind vollbesetzt (N1, N2, N3, N4, N9, N17), wovon das N9-Atom allerdings auf der speziellen Lage 4*e* liegt und deswegen nur zu 50% besetzt ist. N10 wurde auf eine Besetzung von 50% gesetzt. In der orthorhombischen Raumgruppe *P*2₁2₁2₁ der Verbindung [Rb([18]Krone-6)]Rb₂P₇·6NH₃ umfasst die asymmetrische Einheit nur eine Formeleinheit. Die P–P-Abstände der anionischen Einheiten in beiden Exemplaren reichen von 2.129(2) bis 2.2838(1) Å und stimmen damit mit entsprechenden in der Literatur uberein. [144, 155] Die Koordinationssphären eines Käfigs (P1-P7) und der nicht-chelatisierten Kationen in der monoklinen Verbindung sind in Abb. 10.6 gezeigt. Aufgrund der vielen fehlgeordneten Atompositionen rund um den zweiten P₇^{3–}-Käfig (P8-P14) ist eine übersichtliche Dar-

stellung nicht möglich.

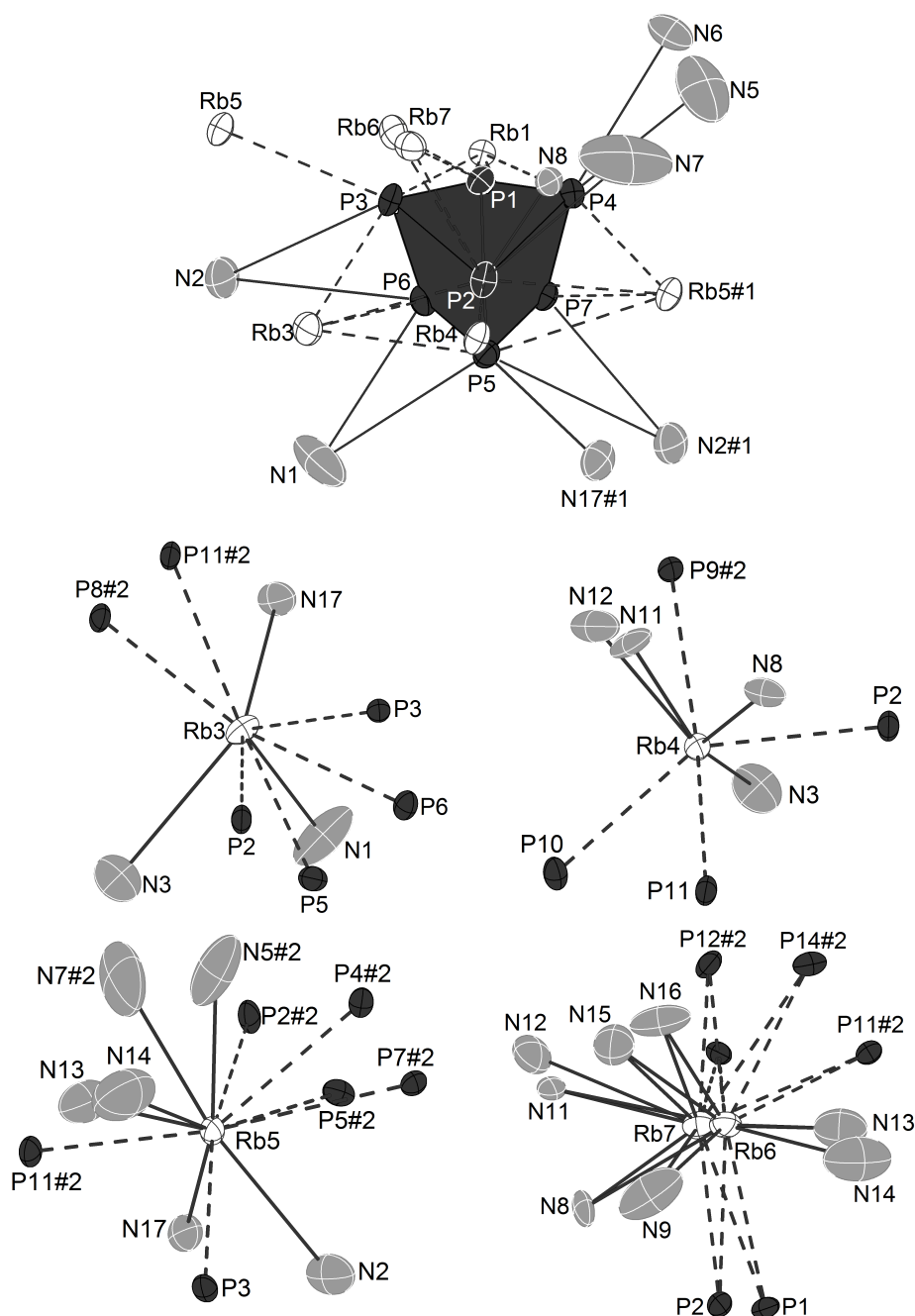


Abb. 10.6 – Die Koordinationssphären eines P_7^{3-} -Käfigs und der nicht-chelatisierten Kationen in $[Rb([18]Krone-6)]Rb_2P_7 \cdot 5.5NH_3$ in der Raumgruppe $C2/c$. Ellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Symmetriecodes: #1: $x, -1+y, z$; #2: $x, 1+y, z$.

Die Koordinationssphären der orthorhombischen Verbindung, inklusive des Rb1-Komplexes, werden in Abbildung 10.7 dargestellt. In beiden Strukturen liegen η^1 , η^2 - und η^4 -

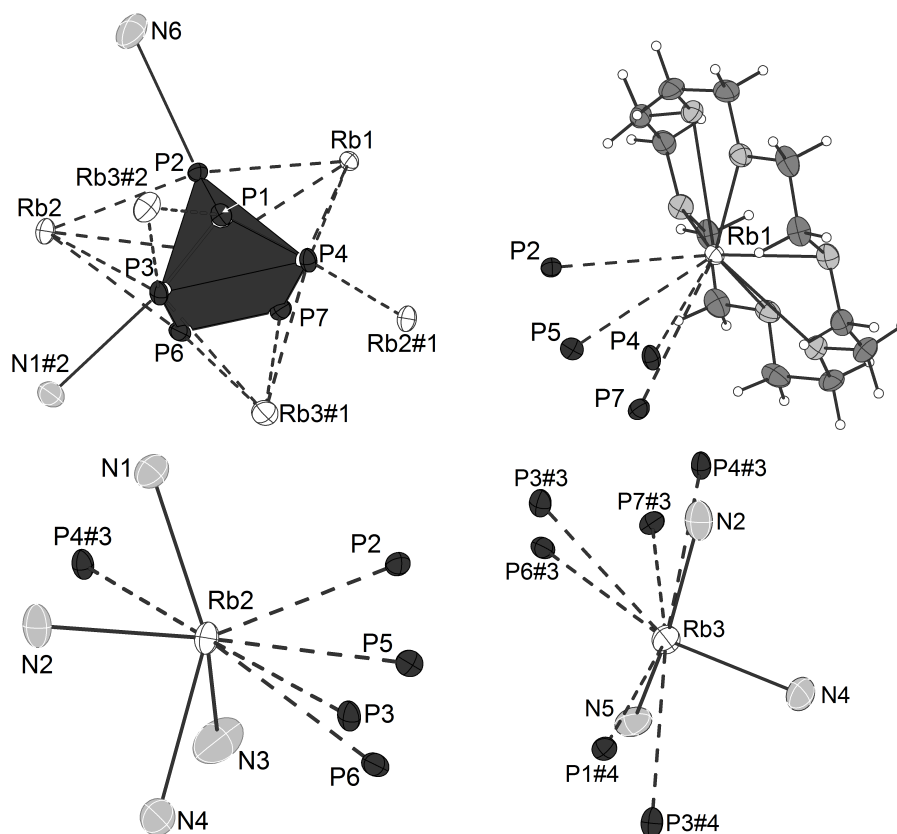


Abb. 10.7 – Die Koordinationssphären des P_7^{3-} -Käfigs und der drei Kationen Rb1, Rb2 und Rb3 in $[\text{Rb}([\text{18}]\text{Krone-6})]\text{Rb}_2\text{P}_7 \cdot 6\text{NH}_3$ in der Raumgruppe $P2_12_12_1$. Ellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Symmetriecodes: #1: $1+x, y, z$; #2: $-x, 0.5+y, 1.5-z$; #3: $-1+x, y, z$; #4: $-x, -0.5+y, 1.5-z$.

artige Koordinationen zwischen den Rb-Kationen und dem P_7^{3-} -Käfig vor. Die P–Rb-Abstände reichen von 3.4332(1) bis 3.9200(1) Å. Ein etwas kürzerer Abstand von 3.4083(1) Å wird zwischen P11 und dem fehlgeordneten Rb6-Kation in der monoklinen Verbindung gemessen. Zusätzlich zeigen sich Wechselwirkungen zwischen dem P_7^{3-} -Käfig und Ammoniakmolekülen. Die P–N-Abstände wurden dabei auf 3.87 Å limitiert. Die komplexierten Rb-Kationen sind jeweils aus den O-Flächen der Chelatmoleküle ausgelenkt. In der monoklinen Zelle liegt die Auslenkung für Rb1 bei 1.0354(1) Å und für Rb2 bei 1.0378(1) Å. In der orthorhombischen Zelle ist das Rb2-Kation um 1.0365(1) Å ausgelenkt (siehe Abb. 10.7, oben rechts). Bei allen nicht-chelatisierten Kationen werden die Koordinationssphären durch Ammoniakmoleküle abgesättigt. Die Rb–N-Abstände reichen von 3.0606(1) bis 3.700(1) Å. Ein längerer Abstand ergibt sich zwischen dem fehlgeordneten Rb6 und N12 mit 4.1698(1) Å in der monoklinen Verbindung. Die Projektionen der beiden Verbindungen auf die a/c -Ebene sind in

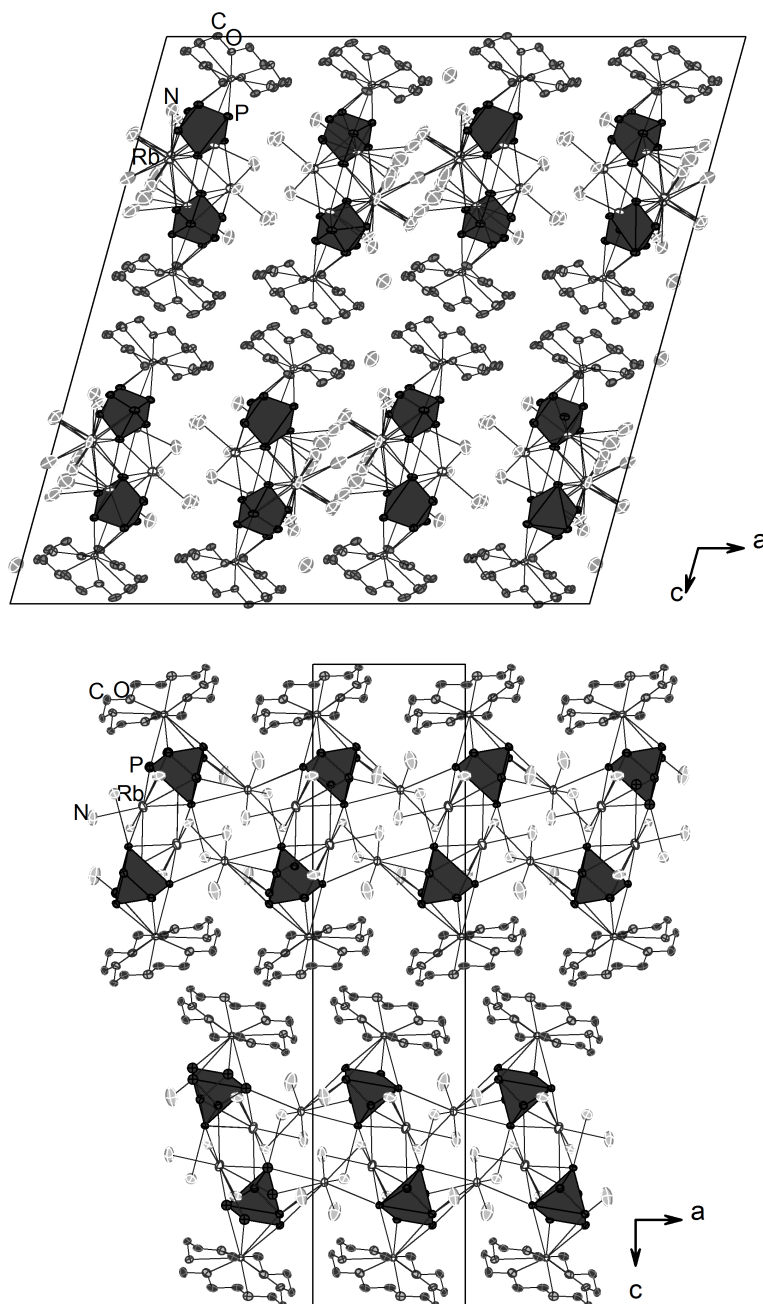


Abb. 10.8 – Die Projektion von $[\text{Rb}([18]\text{Krone-6})]\text{Rb}_2\text{P}_7 \cdot x\text{NH}_3$ in der monoklinen Zelle ($x=5.5$, oben) und der orthorhombischen Zelle ($x=6$, unten). Zur Übersicht wurden die H-Atome entfernt. Ellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Abbildung 10.8 dargestellt. Es ergeben sich in beiden Strukturen Doppelreihen aus P_7 -Käfigen und $[\text{Rb}([18]\text{Krone-6})]^+$ -Komplexen entlang der c -Achse. Das Motiv der Kationen- und Ammoniak-verknüpften Käfige setzt sich entlang der a -Achse fort.

10.5 $[K([18]\text{Krone-6})]_4P_{14}\cdot 12NH_3$

10.5.1 Darstellung und Einkristallstrukturbestimmung

Die Verbindung konnte aus flüssigem Ammoniak in einer Reaktion zwischen K_3P_7 (70 mg, 0.21 mmol), 1-n-Hexyl-4-[(p-tolyl)ethynyl]benzol (58 mg, 0.21 mmol) und [18]Krone-6 (55 mg, 0.21 mmol) isoliert werden. Die Datenerfassung erfolgte an einem SuperNova Einkristallröntgendiffraktometer (Mo- K_α , $\lambda = 0.71073$ Å, Eos-Detektor) von *Agilent Technologies*. Die Strukturlösung gelang mittels ShelXT in der Raumgruppe $P\bar{1}$ und die Verfeinerung mittels ShelXL. Als graphische Oberfläche wurde OLEX² verwendet. Übersehene Symmetrieelemente und Verzwillingungen konnten mit Hilfe der Software PLATON ausgeschlossen werden. Die H-Atome wurden mittels des AFIX23- (CH_2) oder des AFIX137-Befehls (NH_3) konstruiert und mittels Reitermodell verfeinert. Die H-Atome an einem Kristallammoniakmolekül konnten als Maxima in der Differenzfourierkarte lokalisiert und frei verfeinert werden, die an den anderen wurden nicht gefunden.

Tab. 10.11 – Daten zur Messung und Verfeinerung von $[K([18]\text{Krone-6})]_4P_{14}\cdot 12NH_3$.

Kristallographische Daten			
Summenformel	$C_{48}H_{120}K_4P_{14}N_{14}O_{24}$	molare Masse [g/mol]	1869.52
Kristallsystem	triklin	Raumgruppe	$P\bar{1}$
Elementarzelle	$a = 13.3208(4)$ Å	$\alpha = 111.550(2)^\circ$	
	$b = 14.3784(3)$ Å	$\beta = 101.988(2)^\circ$	
	$c = 14.7805(4)$ Å	$\gamma = 105.582(2)^\circ$	
Volumen [Å ³]	2383.36(12)	Z, ρ [g/cm ³]	1, 1.303
μ [mm ⁻¹]	0.489	F(000)	984.0
Temperatur [K]	123.0(2)	Messgerät	SuperNova
Röntgenquelle, $\bar{\lambda}$ [Å]	Mo- K_α , 0.71073	2θ -Bereich [°]	6.05–51.4
hkl -Bereich	$-16 \leq h \leq 16$		
	$-17 \leq k \leq 17$		
	$-18 \leq l \leq 18$		
Refl. alle / unabhäng.	35734 / 9030	Absorptionskorrektur	Gauß
Daten / Restr. / Par.	9030/0/487	R_{int}	4.06 %
$R_1, \omega R_2$ [$F^2 > 2\sigma(F^2)$]	3.86 %, 10.20 %	Compl.	100 %
$R_1, \omega R_2$ (alle Daten)	4.71 %, 10.75 %	GooF	1.033
$\Delta\rho_{max/min}$ [e·Å ⁻³]	0.87/−0.67		

10.5.2 Strukturbeschreibung

$[\text{K}([\text{18}]\text{Krone-6})]_4\text{P}_{14}\cdot 12\text{NH}_3$ kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ und umfasst in der asymmetrischen Einheit einen P_7^{3-} -Käfig, eine vollständige und zwei halbe $[\text{K}([\text{18}]\text{Krone-6})]^+$ -Einheiten sowie drei koordinierte und vier Kristallammoniakmoleküle. Die anionische Einheit stellt ein durch Inversion generierter P_{14}^{4-} -Käfig dar, der durch Oxidation zweier P_7^{3-} -Käfige und Ausbilden einer neuen P–P-Bindung entstanden ist (siehe Abb. 10.9). Das Inversionszentrum liegt dabei auf der verbrückenden P4-P4#1-Bindung, deren Abstand 2.2223(1) Å beträgt. Die restlichen P–P-Abstände reichen von 2.1304(1) bis 2.2758(1) Å und stimmen mit der Literatur überein. [155] Die Gesamtla-

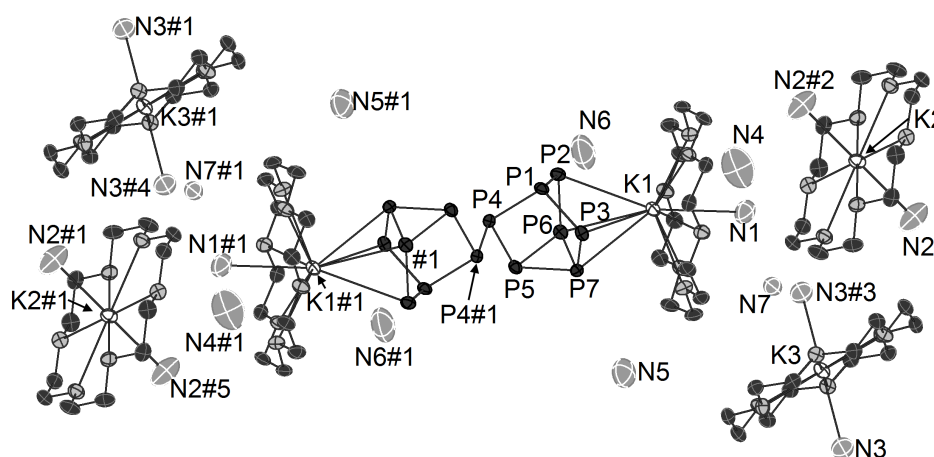


Abb. 10.9 – Die logische Einheit in $[\text{K}([\text{18}]\text{Krone-6})]_4\text{P}_{14}\cdot 12\text{NH}_3$. Zur Übersicht wurden die H-Atome entfernt. Ellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Symmetriecodes: #1: $-x, 2-y, 1-z$; #2: $-x, -y, -z$; #3: $1-x, 1-y, -z$; #4: $-1+x, 1+y, 1+z$; #5: $x, 2+y, 1+z$.

dung beträgt -4 und wird von vier $[\text{K}([\text{18}]\text{Krone-6})]^+$ -Kationenkomplexen kompensiert. An Rb1 koordinieren η^4 -artig die Käfigatome P2, P3, P6 und P7 mit K–P-Abständen von 3.3563(1) bis 3.5346(1) Å. Rb1 ist aus der O-Fläche des [18]Krone-6 Moleküls um 1.1125(1) Å ausgelenkt und koordiniert zusätzlich ein Ammoniakmolekül (N1) im Abstand von 3.2067(1) Å. K2 und K3 liegen auf den speziellen Lagen 1a und 1e mit jeweils der Lagesymmetrie $[-1]$ und sind deshalb nur zu 50% besetzt. Sie sind mittig in den symmetriegenerierten Chelatmolekülen koordiniert und binden außerdem jeweils zwei symmetriegenerierte Ammoniakmoleküle in den Abständen 2.8695(1) Å für K2–N2 und 2.9713(1) Å für K3–N3. [117, 161]

10.6 [K([18]Krone-6)]₃As₁₁·18NH₃

10.6.1 Darstellung und Einkristallstrukturbestimmung

Die Verbindung konnte aus der Reaktion mit K₃As₇ (70 mg, 0.11 mmol), [18]Krone-6 (29 mg, 0.11 mmol) und 1-n-Hexyl-4-[(p-tolyl)ethynyl]benzol (30 mg, 0.11 mmol) in flüssigem Ammoniak isoliert werden. Die Datenerfassung erfolgte an einem SuperNova Einkristallröntgendiffraktometer (Mo-K_α, λ = 0.71073 Å, Eos-Detektor) von *Agilent Technologies*. Die Strukturlösung gelang mittels ShelXT in der Raumgruppe $R\bar{3}$ und die Verfeinerung mittels ShelXL. Als graphische Oberfläche wurde OLEX² verwendet. Übersehene Symmetrieelemente und Verzwilligungen konnten mit Hilfe der Software PLATON ausgeschlossen werden. Die H-Atome wurden mittels des AFIX23- (CH₂) oder des AFIX137-Befehls (NH₃) konstruiert und mittels Reitermodell verfeinert. Die H-Atome an den Kristallammoniakmolekülen konnten nicht in der Differenzfourierkarte lokalisiert werden.

Tab. 10.12 – Daten zur Messung und Verfeinerung von [K([18]Krone-6)]₃As₁₁·18NH₃.

Kristallographische Daten			
Summenformel	C ₃₆ H ₉₀ K ₃ As ₁₁ N ₁₈ O ₁₈	molare Masse [g/mol]	2004.69
Kristallsystem	trigonal	Raumgruppe	$R\bar{3}$
Elementarzelle	$a = 19.3952(6)$ Å	$\alpha = 90^\circ$	
	$b = 19.3952(6)$ Å	$\beta = 90^\circ$	
	$c = 40.2455(14)$ Å	$\gamma = 120^\circ$	
		Z, ρ [g/cm ³]	6, 1.523
Volumen [Å ³]	13111.0(9)	F(000)	5976.0
μ [mm ⁻¹]	4.346	Kristallfarbe	rot
Kristallgröße [mm]	0.4277 × 0.2800 × 0.1086	Messgerät	SuperNova
Temperatur [K]	123.0(2)	2 θ -Bereich [°]	6.73–51.4
Röntgenquelle, $\bar{\lambda}$ [Å]	Mo-K _α , 0.71073		
hkl -Bereich	$-7 \leq h \leq 23$		
	$-23 \leq k \leq 18$		
	$-44 \leq l \leq 48$		
Refl. alle / unabh.	17883 / 5531	Absorptionskorrektur	Gauß
Daten / Restr. / Par.	5531/0/266	R_{int}	4.93 %
$R_1, \omega R_2$ [$F^2 > 2\sigma(F^2)$]	4.19 %, 10.47 %	Compl.	100 %
$R_1, \omega R_2$ (alle Daten)	5.42 %, 11.22 %	GooF	1.021
$\Delta\rho_{max/min}$ [e·Å ⁻³]	0.84/−0.66		

10.6.2 Strukturbeschreibung

$[K([18]\text{Krone-6})]_3\text{As}_{11}\cdot 18\text{NH}_3$ kristallisiert in der trigonalen Raumgruppe $R\bar{3}$ und enthält in der asymmetrischen Einheit 3.67 As-Atome, eine $[K([18]\text{Krone-6})]^+$ -Einheit und sechs Ammoniakmoleküle, von denen zwei koordiniert sind. Die logische Einheit ergibt sich durch die in der Raumgruppe enthaltenen Symmetrieelemente Inversion, dreifache Drehachse und dreifache Schraubenachse (siehe Abb. 10.10). Die anionische Einheit

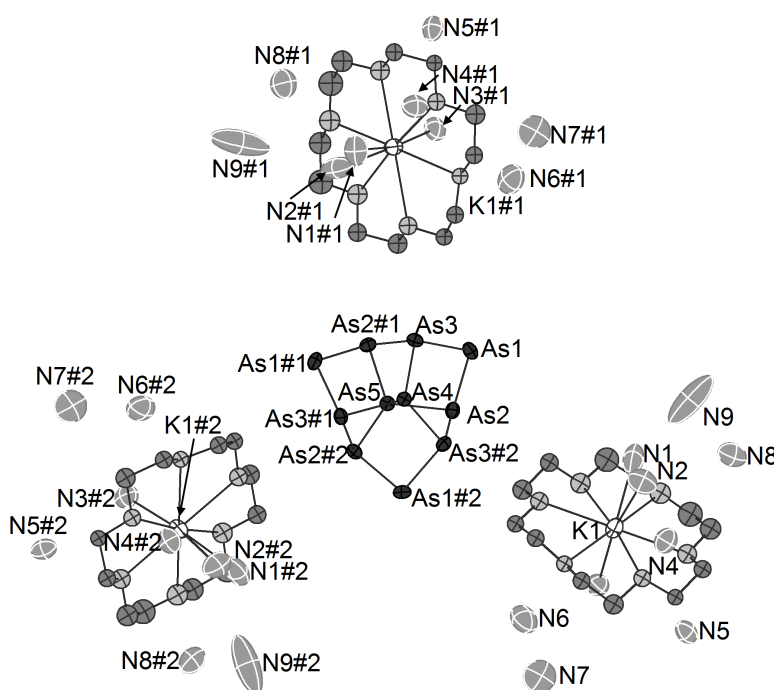


Abb. 10.10 – Die logische Einheit in $[K([18]\text{Krone-6})]_3\text{As}_{11}\cdot 18\text{NH}_3$. Zur Übersicht wurden die H-Atome und die fehlgeordnete Komponente entfernt. Ellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Symmetriecodes: #1: $1-y, 1+x-y, z$; #2: $-x+y, 1-x, z$.

stellt somit der Undecaarsenid-Käfig As_{11}^{3-} dar. Die Käfig-Atome As4 und As5 liegen jeweils auf der speziellen Lage 6c mit der Lagesymmetrie $[3.]$, also auf einer rotoinversen, dreizähligen Drehachse und sind deshalb nur zu $\frac{1}{3}$ besetzt. Die As–As-Abstände reichen im Käfig von 2.3747(1) bis 2.4585(1) Å und stimmen mit der Literatur überein. [25, 161] Das [18]Krone-6-Molekül, in dem das K1-Atom mittig koordiniert ist, weist eine Rotationsfehlordnung innerhalb der O-Fläche auf. Diese konnte durch Anwenden des *mSplit*-Befehls auf alle O- und C-Atome gelöst werden. Es ergeben sich zwei Komponenten mit den Besetzungsfaktoren 45% (O1–O6, C1–C12) und 55% (O7–O12, C13–C24), die allerdings nicht anisotrop verfeinert werden konnten (siehe Abb.

10.11). [117] K1 koordiniert insgesamt zwei Ammoniakmoleküle, von denen eines mittels *mSplit*-Befehl in N1 und N2 geteilt wurde. Die K–N-Abstände betragen 2.9406(1) Å für K1–N1, 2.8437(1) Å für K1–N2 und 2.9054(1) Å für K1–N3. Das Kristallammoniakmolekül mit N7 liegt auf der speziellen Lage $3a$ mit der Lagesymmetrie $[-3.]$, also auf einer rotoinversen, dreizähligen Drehachse und einem Inversionszentrum und liegt deshalb nur zu $\frac{1}{6}$ in der Zelle vor. Ein weiteres Ammoniakmolekül mit N9 liegt hingegen in direkter Nähe zu solch einer rotoinversen Achse und wird deshalb auf eine Besetzung von 30% gefestigt.

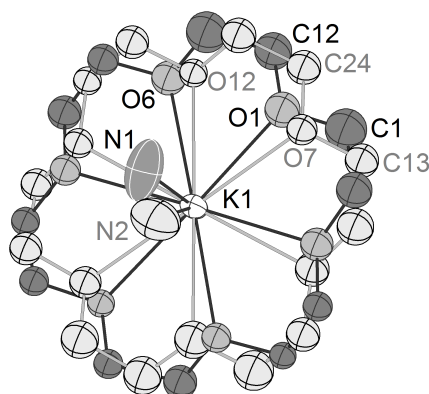


Abb. 10.11 – Der fehlgeordnete Kationenkomplex $[K([18]\text{Krone-6})]^+$ mit K1 und den Ammoniakmolekülen N1 und N2. Die Atome, die zur zweiten Komponente gehören sind hellgrau eingezeichnet. Zur Übersicht wurden die H-Atome entfernt. Ellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

10.7 [Rb([2.2.2]crypt)][Rb([18]Krone-6)]₂As₁₁, RT

10.7.1 Darstellung und Einkristallstrukturbestimmung

Die Verbindung entstand in dem Raumtemperatur-Ansatz (RT) mit Rb₃As₇ (30 mg, 0.04 mmol), ZnPh₂ (8.5 mg, 0.04 mmol), [2.2.2]crypt (7 mg, 0.02 mmol) und [18]Krone-6 (5 mg, 0.02 mmol) in flüssigem Ammoniak. Die Datenerfassung erfolgte an einem SuperNova (Mo-K_α, λ = 0.71073 Å, Eos-Detektor) Einkristallröntgendiffraktometer von *Agilent Technologies*. Die Strukturlösung gelang mittels ShelXT in der Raumgruppe $P\bar{1}$ und die Verfeinerung mittels ShelXL. Als graphische Oberfläche wurde OLEX² verwendet. Übersehene Symmetrieelemente und Verzwillingungen konnten mit Hilfe der Software PLATON ausgeschlossen werden. Die H-Atome wurden mittels des AFIX23-(CH₂) konstruiert und mittels Reitermodell verfeinert. Eine relativ hohe Elektronendichte (3.23 e·Å⁻³) findet sich am As₁₁³⁻-Käfig, die auf eine zweite Komponente hindeutet. Die moderate Kristallqualität lies allerdings keine Verfeinerung zu.

Tab. 10.13 – Daten zur Messung und Verfeinerung von [Rb([2.2.2]crypt)][Rb([18]Krone-6)]₂As₁₁.

Kristallographische Daten			
Summenformel	C ₄₂ H ₈₄ Rb ₃ As ₁₁ N ₂ O ₁₈	molare Masse [g/mol]	1985.64
Kristallsystem	triklin	Raumgruppe	$P\bar{1}$
Elementarzelle	$a = 13.6441(8)$ Å	$\alpha = 102.757(5)^\circ$	2, 2.013
	$b = 13.8912(8)$ Å	$\beta = 103.005(5)^\circ$	
	$c = 18.7960(12)$ Å	$\gamma = 100.959(5)^\circ$	
		Z, ρ [g/cm ³]	
Volumen [Å ³]	3275.8(4)	F(000)	1936.0
μ [mm ⁻¹]	7.807	Kristallfarbe	rot
Kristallgröße [mm]	0.1624 × 0.0990 × 0.0618	Messgerät	SuperNova
Temperatur [K]	123.0(2)	2 θ -Bereich [°]	6.17–51.4
Röntgenquelle, $\bar{\lambda}$ [Å]	Mo-K _α , 0.71073		
hkl -Bereich	$-16 \leq h \leq 16$		
	$-16 \leq k \leq 16$		
	$-22 \leq l \leq 22$		
Refl. alle / unabhäng.	43376 / 12369	Absorptionskorrektur	Gauß
Daten / Restr. / Par.	12369/0/685	R_{int}	12.37 %
$R_1, \omega R_2$ [$F^2 > 2\sigma(F^2)$]	7.26 %, 15.29 %	Compl.	100 %
$R_1, \omega R_2$ (alle Daten)	13.19 %, 18.29 %	GooF	1.032
$\Delta\rho_{max/min}$ [e·Å ⁻³]	3.23/−1.32		

10.7.2 Strukturbeschreibung

Die Verbindung kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ und enthält in der asymmetrischen Einheit ein Undecaarsenid-Trianion, einen [Rb([2.2.2]crypt)]⁺- und zwei [Rb([18]Krone-6)]⁺-Kationenkomplexe (siehe Abb. 10.12). Die anionische Einheit zeigt eine Ufosan-ähnliche Struktur mit As–As-Abständen von 2.3802(1) bis 2.4803(1) Å. Diese stimmen mit der Literatur überein. [25,161] Die Gesamtladung von –3 wird durch Rb-Kationen kompensiert, die in unterschiedlichen Chelatmolekülen koordiniert sind. Rb1 wird mittig und von sechs O- und zwei N-Atomen umgeben an das [2.2.2]crypt-Molekül koordiniert. [132] Rb2 und Rb3 sind aus der O-Fläche der jeweiligen [18]Krone-6-Moleküle um 1.1634(1) und 1.0377(1) Å ausgelenkt. An sie koordiniert jeweils η^4 -artig der As₁₁^{3–}-Käfig. [117] An Rb2 binden dabei die Atome As1, As2, As3 und As4 mit Abständen von 3.5920(3) bis 4.3255(3) Å und an Rb3 die Atome As1, As5, As6 und As11 mit Abständen von 3.5696(3) bis 4.1409(3) Å.

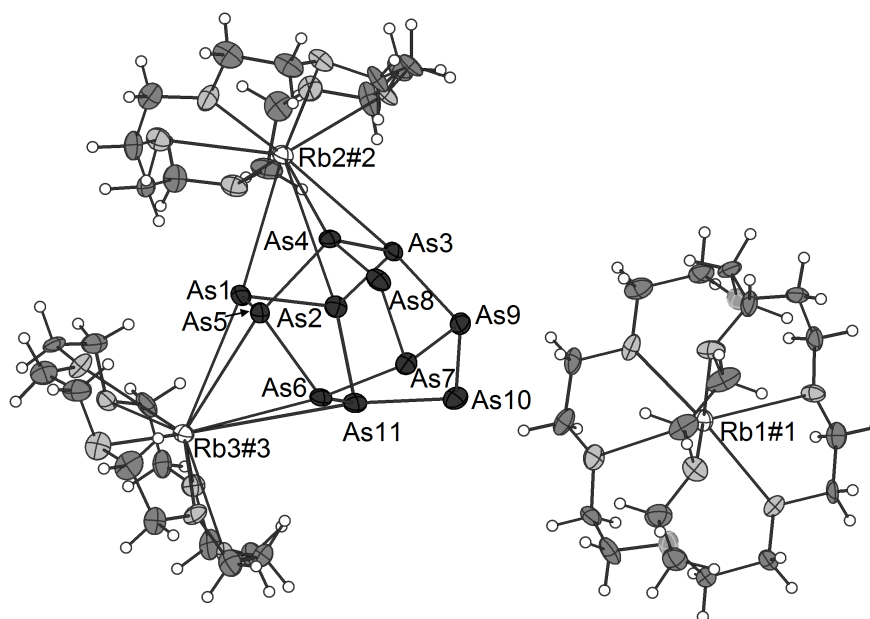


Abb. 10.12 – Die logische Einheit in [Rb([2.2.2]crypt)][Rb([18]Krone-6)]₂As₁₁. Ellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Symmetriecodes: #1: 2-x, 1-y, 1-z; #2: 1-x, 2-y, 1-z; #3: 1-x, 1-y, 1-z.

10.8 [Cs([18]Krone-6)]₄As₁₄·8NH₃

10.8.1 Darstellung und Einkristallstrukturbestimmung

Die Verbindung konnte aus der von *T. Grassl* angesetzten Reaktion zwischen Cs₃As₇, [18]Krone-6 und C₂Ph₂ in flüssigem Ammoniak isoliert werden. Die Datenerfassung erfolgte an einem SuperNova Einkristallröntgendiffraktometer (Cu-K_α, λ= 1.54184 Å, Atlas-Detektor) von *Agilent Technologies*. Die Strukturlösung gelang mittels ShelXT in der Raumgruppe *P*2₁/*n* und die Verfeinerung mittels ShelXL. Als graphische Oberfläche wurde OLEX² verwendet. Übersehene Symmetrieelemente und Verzwillingungen konnten mit Hilfe der Software PLATON ausgeschlossen werden. Die H-Atome wurden mittels des AFIX23- (CH₂) oder des AFIX137-Befehls (NH₃) konstruiert und mittels Reitermodell verfeinert.

Tab. 10.14 – Daten zur Messung und Verfeinerung von [Cs([18]Krone-6)]₄As₁₄·8NH₃.

Kristallographische Daten			
Summenformel	C ₄₈ H ₁₀₂ Cs ₄ As ₁₄ N ₈ O ₂₄	molare Masse [g/mol]	2755.89
Kristallsystem	monoklin	Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>
Elementarzelle	<i>a</i> = 17.9494(4) Å	<i>α</i> = 90°	
	<i>b</i> = 11.6638(2) Å	<i>β</i> = 103.216(2)°	
	<i>c</i> = 22.6842(5) Å	<i>γ</i> = 90°	
Volumen [Å ³]	4623.34(17)	<i>Z</i> , <i>ρ</i> [g/cm ³]	2, 1.980
<i>μ</i> [mm ⁻¹]	18.304	F(000)	2640.0
Kristallgröße [mm]	0.2192×0.1319×0.0906	Kristallfarbe	rot
Temperatur [K]	123.0(2)	Messgerät	SuperNova
Röntgenquelle, λ [Å]	Cu-K _α , 1.54184	2 <i>θ</i> -Bereich [°]	7.1–122.3
<i>hkl</i> -Bereich	−20 ≤ <i>h</i> ≤ 19		
	−13 ≤ <i>k</i> ≤ 13		
	−24 ≤ <i>l</i> ≤ 25		
Refl. alle / unabhäng.	25241 / 7087	Absorptionskorrektur	C.&R.
Daten / Restr. / Par.	7087/0/443	<i>R</i> _{int}	9.52 %
<i>R</i> ₁ , <i>ωR</i> ₂ [<i>F</i> ² > 2σ(<i>F</i> ²)]	5.52 %, 13.73 %	Compl.	100 %
<i>R</i> ₁ , <i>ωR</i> ₂ (alle Daten)	6.28 %, 14.48 %	GooF	1.037
Δ <i>ρ</i> _{max/min} [e·Å ⁻³]	2.29/−1.01		

10.8.2 Strukturbeschreibung

$[\text{Cs}([18]\text{Krone-6})]_4\text{As}_{14}\cdot 8\text{NH}_3$ kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$ und beinhaltet in der asymmetrischen Einheit eine halbe Formeleinheit, also einen As_7 -Käfig, zwei $[\text{Cs}([18]\text{Krone-6})]^+$ -Kationenkomplexe und vier Ammoniakmoleküle, von denen eines koordiniert vorliegt. Die logische Einheit ergibt sich durch die Raumgruppenspezifischen Symmetrielemente Inversion, zweizählige Schraubenachse sowie Gleitspiegelebene (siehe Abb. 10.13). Die anionische Einheit stellen zwei Nortricyclan-ähnliche As -Käfige dar, die über eine neue $\text{As}-\text{As}$ -Bindung an den Atomen As_2 und $\text{As}_2\#1$ verknüpft sind. Sie liegt auf einem Symmetriezentrum, der $\text{As}-\text{As}$ -Abstand beträgt $2.4572(1)$ Å. Alle weiteren $\text{As}-\text{As}$ -Abstände reichen von $2.3532(1)$ bis $2.4788(1)$ Å und entsprechen damit denen in isolierten oder verknüpften As_7^{3-} -Käfigen aus der Literatur. [25,147] Im Gegensatz zu den dreifach negativ geladenen As_7 -Käfigen weist die oxidierte As_{14} -Einheit eine Gesamtladung von -4 auf. Diese wird durch vier $[\text{Cs}([18]\text{Krone-6})]^+$ -Kationenkomplexe, von denen zwei symmetriegeneriert sind, kompensiert. $\text{Cs}1$ ist um

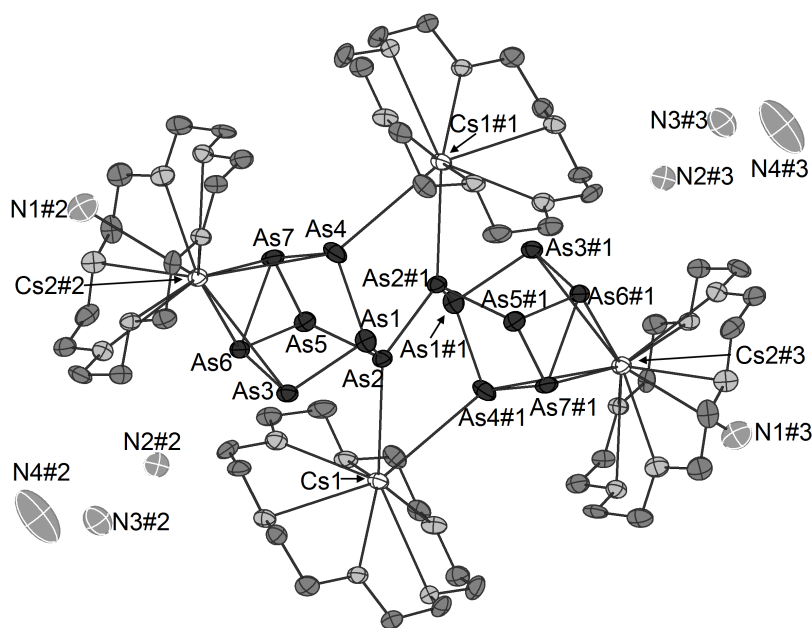


Abb. 10.13 – Die logische Einheit in $[\text{Cs}([18]\text{Krone-6})]_4\text{As}_{14}\cdot 8\text{NH}_3$. Ellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Symmetriecodes: #1: $2-x, 2-y, 1-z$; #2: $1.5-x, 0.5+y, 1.5-z$; #3: $0.5+x, 1.5-y, -0.5+z$.

$1.3456(1)$ Å aus der O-Fläche des Chelatmoleküls ausgelenkt. An dieses koordinieren η^2 -artig die Atome As_2 und $\text{As}_4\#1$ von zwei verschiedenen Käfigen. An $\text{Cs}1\#1$ koordinieren hingegen $\text{As}_2\#1$ und As_4 . Die Auslenkung von $\text{Cs}2\#2$ beträgt $1.4931(1)$ Å.

Daran koordinieren η^4 -artig die Atome As4, As5, As6 und As7 eines Käfigs. Die gleichen Atome des symmetriegenerierten Käfigs koordinieren an Cs2#3. Alle Cs–As-Abstände reichen von 3.6470(1) bis 3.9755(1) Å. Zusätzlich wird von Cs2#2 ein Ammoniakmolekül (N1) im Abstand von 3.6296(1) Å koordiniert.

10.9 [Rb([18]Krone-6)]₄As₁₄·C₁₂H₁₀·4NH₃

10.9.1 Darstellung und Einkristallstrukturbestimmung

Die Verbindung wurde aus einem von *T. Grassl* präparierten Reaktionsansatz mit Rb₃As₇, [18]Krone-6 und ZnPh₂ in flüssigem Ammoniak isoliert. Die Datenerfassung erfolgte an einem Gemini ultra Einkristallröntgendiffraktometer (Mo-K_α, λ= 0.71073 Å, Atlas-Detektor) von *Oxford Diffraction*. Die Strukturlösung gelang mittels ShelXT in der Raumgruppe *P*2₁/*n* und die Verfeinerung mittels ShelXL. Als graphische Oberfläche wurde OLEX² verwendet. Übersehene Symmetrieelemente und Verzwilligungen konnten mit Hilfe der Software PLATON ausgeschlossen werden. Die H-Atome wurden mittels des AFIX43- (CH), des AFIX23- (CH₂) oder des AFIX137-Befehls (NH₃) konstruiert und mittels Reitermodell verfeinert.

Tab. 10.15 – Daten zur Messung und Verfeinerung von [Rb([18]Krone-6)]₄As₁₄·C₁₂H₁₀·4NH₃.

Kristallographische Daten			
Summenformel	C ₆₀ H ₁₁₈ Rb ₄ As ₁₄ N ₄ O ₂₄	molare Masse [g/mol]	2670.34
Kristallsystem	monoklin	Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>
Elementarzelle	<i>a</i> = 15.0954(7) Å	<i>α</i> = 90°	
	<i>b</i> = 10.6175(4) Å	<i>β</i> = 101.180(4)°	
	<i>c</i> = 30.1560(13) Å	<i>γ</i> = 90°	
		<i>Z</i> , <i>ρ</i> [g/cm ³]	2, 1.870
Volumen [Å ³]	4741.5(4)	F(000)	2616.0
<i>μ</i> [mm ⁻¹]	6.964	Kristallfarbe	orange
Kristallgröße [mm]	0.3182×0.1544×0.0825	Messgerät	Gemini ultra
Temperatur [K]	123.0(2)	2 <i>θ</i> -Bereich [°]	7.65–52.0
Röntgenquelle, <i>λ</i> [Å]	Mo-K _α , 0.71073		
<i>hkl</i> -Bereich	−18 ≤ <i>h</i> ≤ 18		
	−13 ≤ <i>k</i> ≤ 13		
	−37 ≤ <i>l</i> ≤ 37		
Refl. alle / unabhäng.	45702 / 9317	Absorptionskorrektur	C.&R.
Daten / Restr. / Par.	9317/0/480	<i>R</i> _{int}	6.59 %
<i>R</i> ₁ , <i>ωR</i> ₂ [<i>F</i> ² > 2σ(<i>F</i> ²)]	3.81 %, 7.48 %	Compl.	100 %
<i>R</i> ₁ , <i>ωR</i> ₂ (alle Daten)	5.77 %, 8.04 %	GooF	1.049
Δ <i>ρ</i> _{max/min} [e·Å ⁻³]	1.76/−0.62		

10.9.2 Strukturbeschreibung

$[\text{Rb}([\text{18}]\text{Krone-6})]_4\text{As}_{14}\cdot\text{C}_{12}\text{H}_{10}\cdot 4\text{NH}_3$ kristallisiert in der Raumgruppe $P2_1/n$ und enthält in der asymmetrischen Einheit einen As_7 -Käfig, zwei $[\text{Rb}([\text{18}]\text{Krone-6})]^+$ -Kationenkomplexe, zwei Ammoniakmoleküle und einen C_6H_5 -Ring. Die logische Einheit umfasst zwei Formeleinheiten und ist in Abbildung 10.14 dargestellt. Als Anion ergibt sich dadurch die As_{14} -Einheit, die über die 2.4577(1) Å lange $\text{As}-\text{As}\#2$ -Bindung zwei As_7 -Käfige miteinander verknüpft. Die oxidierte Einheit weist eine Gesamtladung von -4 auf und zeigt Bindungsabstände von 2.3426(1) bis 2.4751(1) Å, die der Literatur entsprechen. [25, 147] Ladungsneutralität erhält man durch die insgesamt vier $[\text{Rb}([\text{18}]\text{Krone-6})]^+$ -Komplexe, von denen zwei symmetriegeneriert sind. Rb1 ist um 1.0611(1) Å aus der O-Fläche des Chelatmoleküls ausgelenkt. Daran koordinieren η^4 -artig die Atome As3, As4, As6 und As7 einer As_7 -Einheit. An Rb2, das um 1.1659(1) Å ausgelenkt ist, koordinieren η^2 -artig die Käfigatome As1 und As4. Die $\text{Rb}-\text{As}$ -Abstände reichen von 3.5224(1) bis 4.0474(1) Å. Rb2 koordiniert außerdem die beiden Ammoniakmoleküle N1 und N2 in den Abständen 3.0002(1) und 3.3594(1) Å. In der Verbindung findet man außerdem ein Diphenyl-Molekül mit der Summenformel $\text{C}_{12}\text{H}_{10}$. (siehe [1], Seite 1301) Es entstand vermutlich aus der Reaktion zwischen

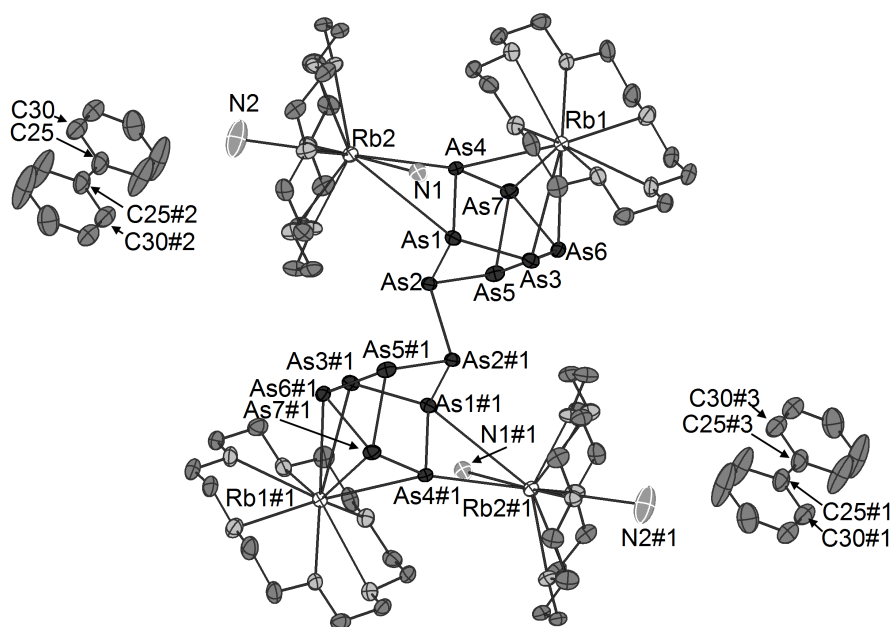


Abb. 10.14 – Die logische Einheit in $[\text{Rb}([\text{18}]\text{Krone-6})]_4\text{As}_{14}\cdot\text{C}_{12}\text{H}_{10}\cdot 4\text{NH}_3$. Zur Übersicht wurden die H-Atome entfernt. Ellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Symmetriecodes: #1: 1-x, -y, 1-z; #2: -x, 2-y, 1-z; #3: 1+x, -2+y, z.

zwei abgespalteten Phenylresten des $ZnPh_2$. Die C–C-Abstände reichen innerhalb der Ringe von 1.3515(1) bis 1.3971(1) Å, die Bindung zwischen C25 und C25#2 beträgt 1.477(2) Å (siehe [1], Seite 1301).

10.10 [K([2.2.2]crypt)₂Sb₄·NH₃

10.10.1 Darstellung und Einkristallstrukturbestimmung

Die Verbindung konnte aus der Reaktion zwischen K₅Sb₄ (50 mg, 0.07 mmol), [2.2.2]crypt (69 mg, 0.35 mmol) und AuPPh₃Cl (36 mg, 0.07 mmol) in flüssigem Ammoniak gewonnen werden. Die Datenerfassung erfolgte an einem SuperNova Einkristallröntgen-diffraktometer (Mo-K_α, λ = 0.71073 Å, Eos-Detektor) von *Agilent Technologies*. Die Strukturlösung gelang mittels ShelXT in der Raumgruppe $P\bar{1}$ und die Verfeinerung mittels ShelXL. Als graphische Oberfläche wurde OLEX² verwendet. Übersehene Symmetrieelemente und Verzwilligungen konnten mit Hilfe der Software PLATON ausgeschlossen werden. Die H-Atome wurden mittels des AFIX23-Befehls (CH₂) konstruiert und mittels Reitermodell verfeinert. Die H-Atome des Ammoniakmoleküls konnten nicht in der Differenzfourierkarte gefunden werden.

Tab. 10.16 – Daten zur Messung und Verfeinerung von [K([2.2.2]crypt)₂Sb₄·NH₃.

Kristallographische Daten			
Summenformel	C ₃₆ H ₇₂ K ₂ Sb ₄ N ₅ O ₁₂	molare Masse [g/mol]	1332.18
Kristallsystem	triklin	Raumgruppe	$P\bar{1}$
Elementarzelle	$a = 11.1428(4)$ Å	$\alpha = 60.876(4)^\circ$	
	$b = 11.5438(5)$ Å	$\beta = 81.727(4)^\circ$	
	$c = 11.6847(5)$ Å	$\gamma = 82.457(4)^\circ$	
Volumen [Å ³]	1296.05(10)	Z, ρ [g/cm ³]	1, 1.707
μ [mm ⁻¹]	2.278	F(000)	661.0
Kristallgröße [mm]	0.052 × 0.101 × 0.176	Kristallfarbe	schwarz
Temperatur [K]	123.0(2)	Messgerät	SuperNova
Röntgenquelle, λ [Å]	Mo-K _α , 0.71073	2θ-Bereich [°]	6.93–54.9
hkl -Bereich	$-14 \leq h \leq 14$		
	$-14 \leq k \leq 14$		
	$-15 \leq l \leq 15$		
Refl. alle / unabh.	34706 / 5935	Absorptionskorrektur	Gauß
Daten / Restr. / Par.	5935/0/268	R _{int}	3.47 %
$R_1, \omega R_2$ [$F^2 > 2\sigma(F^2)$]	2.43 %, 5.29 %	Compl.	100 %
$R_1, \omega R_2$ (alle Daten)	3.12 %, 5.58 %	GooF	1.089
$\Delta\rho_{max/min}$ [e·Å ⁻³]	0.61/−0.41		

10.10.2 Strukturbeschreibung

$[K([2.2.2]crypt)_2Sb_4 \cdot NH_3]$ kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ und enthält in der asymmetrischen Einheit eine halbe Formeleinheit und damit zwei Sb-Atome, einen $[K([2.2.2]crypt)]^+$ -Kationenkomplex und ein halbes Ammoniakmolekül. Letzteres liegt

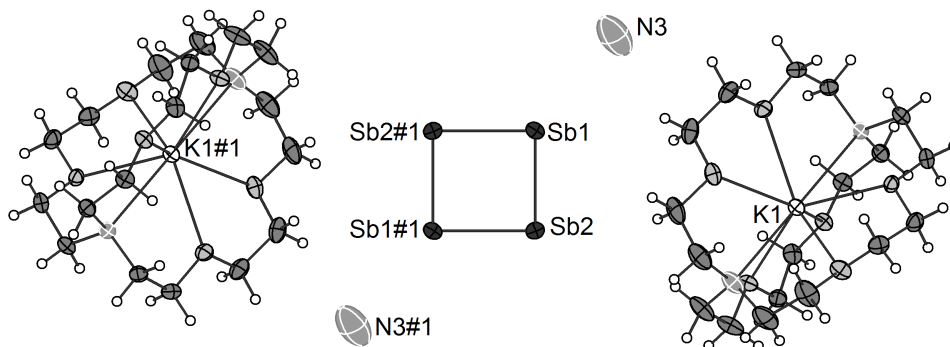


Abb. 10.15 – Die logische Einheit in $[K([2.2.2]crypt)_2Sb_4 \cdot NH_3]$. Ellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Symmetriecode: #1: $2-x, 2-y, -z$.

auf der speziellen Lage $1d$ mit der Lagesymmetrie $[-1]$, also auf einem Inversionszentrum, und ist deshalb nur zu 50% besetzt. Die logische Einheit ergibt sich durch Verdoppelung der asymmetrischen Einheit und ist in Abbildung 10.15 dargestellt. Darin stellt der planare Sb_4 -Ring mit einer Gesamtladung von -2 und zwei unterschiedlichen Sb–Sb-Abständen die anionische Einheit dar. Diese sind mit den Werten $2.7510(2)$ Å für Sb1–Sb2 und 2.7517 Å für Sb1–Sb2#1 fast identisch. Zusammen mit Winkeln von $89.980(2)^\circ$ für Sb1–Sb2–Sb1#1 und $90.020(2)^\circ$ für Sb2–Sb1–Sb2#2

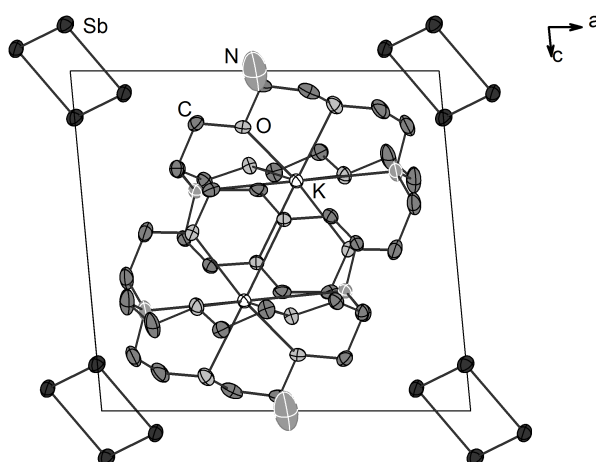


Abb. 10.16 – Die Projektion der Verbindung $[K([2.2.2]crypt)_2Sb_4 \cdot NH_3]$ auf die a/c -Ebene. Ellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

ergibt sich ein nahezu perfektes Quadrat mit annähernder D_{4h} -Symmetrie. Es wurde ebenfalls von *J. Corbett* mit den fast exakt gleichen geometrischen Parametern in der Verbindung $[\text{K}([2.2.2]\text{crypt})]_2\text{Sb}_4$ beschrieben. [310] Die Gesamtladung der anionischen Einheit durch zwei $[\text{K}([2.2.2]\text{crypt})]^+$ -Kationenkomplexe neutralisiert. Eine der beiden kationischen Einheiten ist symmetriegeneriert und daher identisch zur ersten. K1 ist von zwei N-Atomen in den Abständen 3.0436(1) Å für K1-N1 und 2.9870(1) Å für K1-N2 und sechs O-Atomen koordiniert. Die K1-O-Abstände reichen von 2.7919(1) bis 2.8544(1) Å und stimmen wie die K-N-Abstände mit der Literatur überein. [133] Betrachtet man die Projektion der Verbindung auf die a/c -Ebene in Abbildung 10.16, erkennt man die auf den Zellecken befindlichen Sb-Vierringe und die auf der Mitte der a -Achse positionierten Ammoniakmoleküle.

10.11 [Cs([2.2.2]crypt)]₂[Cs(NH₃)₂]Sb₇·3NH₃

10.11.1 Darstellung und Einkristallstrukturbestimmung

Die Verbindung entstand in flüssigem Ammoniak bei der Reaktion zwischen CsSb (50 mg, 0.2 mmol) und [2.2.2]crypt (37 mg, 0.1 mmol). Die Datenerfassung erfolgte an einem SuperNova Einkristallröntgendiffraktometer (Mo-K_α, λ = 0.71073 Å, Eos-Detektor) von *Agilent Technologies*. Die Strukturlösung gelang mittels ShelXT in der Raumgruppe *P*2₁/*n* und die Verfeinerung mittels ShelXL. Als graphische Oberfläche wurde OLEX² verwendet. Übersehene Symmetrieelemente und Verzwillingungen konnten mit Hilfe der Software PLATON ausgeschlossen werden. Die H-Atome wurden mittels des AFIX23-Befehls (CH₂) konstruiert und mittels Reitermodell verfeinert. Die H-Atome an den Ammoniakmolekülen konnten nicht in der Differenzfourierkarte lokalisiert werden.

Tab. 10.17 – Daten zur Messung und Verfeinerung von [Cs([2.2.2]crypt)]₂[Cs(NH₃)₂]Sb₇·3NH₃.

Kristallographische Daten			
Summenformel	C ₃₆ H ₇₂ Cs ₃ Sb ₇ N ₉ O ₁₂	molare Masse [g/mol]	2074.00
Kristallsystem	monoklin	Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>
Elementarzelle	<i>a</i> = 15.74970(10) Å	<i>α</i> = 90°	
	<i>b</i> = 14.97270(10) Å	<i>β</i> = 96.9860(10)°	
	<i>c</i> = 28.1115(3) Å	<i>γ</i> = 90°	
Volumen [Å ³]	6579.91(9)	Z, <i>ρ</i> [g/cm ³]	4, 2.094
<i>μ</i> [mm ^{−1}]	4.517	F(000)	3876.0
Kristallgröße [mm]	0.071 × 0.116 × 0.171	Kristallfarbe	schwarz
Temperatur [K]	123.0(2)	Messgerät	SuperNova
Röntgenquelle, λ [Å]	Mo-K _α , 0.71073	2 <i>θ</i> -Bereich [°]	6.68–54.2
<i>hkl</i> -Bereich	−20 ≤ <i>h</i> ≤ 20 −18 ≤ <i>k</i> ≤ 19 −35 ≤ <i>l</i> ≤ 36		
Refl. alle / unabh.	57714 / 14471	Absorptionskorrektur	Gauß
Daten / Restr. / Par.	14471/0/614	<i>R</i> _{int}	3.31 %
<i>R</i> ₁ , <i>ωR</i> ₂ [<i>F</i> ² > 2 <i>σ</i> (<i>F</i> ²)]	3.59 %, 7.38 %	Compl.	100 %
<i>R</i> ₁ , <i>ωR</i> ₂ (alle Daten)	4.44 %, 7.62 %	GooF	1.226
Δ <i>ρ</i> _{max/min} [e·Å ^{−3}]	0.90/−0.66		

10.11.2 Strukturbeschreibung

Die Verbindung kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$ und enthält in der asymmetrischen Einheit sieben Sb-Atome, drei Cs-Atome, von denen zwei durch [2.2.2]crypt-Chelatmoleküle koordiniert sind, und fünf Ammoniakmoleküle. Die anionische Einheit stellt der dreifach negativ geladene Nortricyclan-ähnliche Sb₇-Käfig dar. Ausgewählte Abstände und Winkel sind in Tabelle 10.18 aufgelistet. Alle geometri-

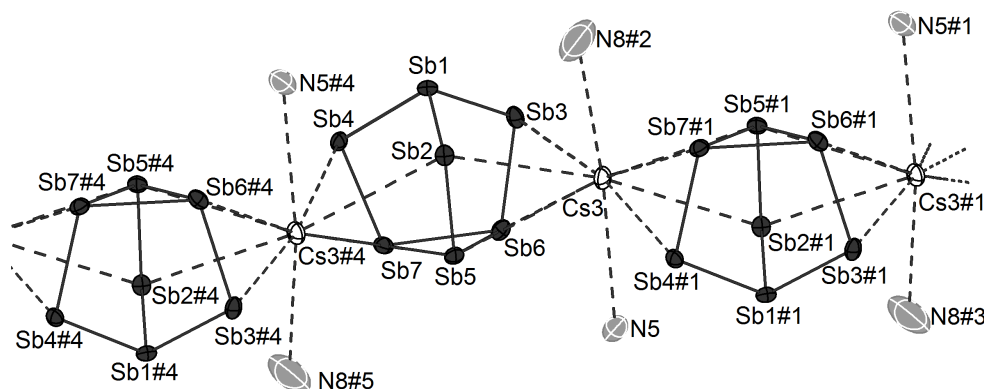


Abb. 10.17 – Ausschnitt aus den Strängen von verknüpften Sb₇^{3–}-Käfigen und NH₃-koordinierten Cs-Kationen in [Cs([2.2.2]crypt)]₂[Cs(NH₃)₂]Sb₇·3NH₃. Ellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

schen Parameter stimmen mit den entsprechenden bekannter Exemplare aus der Literatur überein. [43, 149, 310, 327, 334] Ladungsneutralität wird durch die drei Cs⁺-Kationen erreicht. Cs1 und Cs2 sind dabei mittig von jeweils zwei N- und sechs O-

Tab. 10.18 – Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°] in Sb₇^{3–}.

Atome	Wert	Atome	Wert
Sb1–Sb2	2.7822(1)	Sb1–Sb3–Sb6	98.787(1)
Sb1–Sb3	2.7685(1)	Sb1–Sb2–Sb5	98.312(1)
Sb1–Sb4	2.7806(1)	Sb2–Sb1–Sb3	102.923(1)
Sb2–Sb5	2.746(1)	Sb3–Sb1–Sb4	101.302(1)
Sb3–Sb6	2.7395(1)	Sb3–Sb6–Sb7	104.666(1)
Sb4–Sb7	2.7246(1)	Sb4–Sb7–Sb6	105.909(1)
Sb5–Sb6	2.8988(1)	Sb7–Sb5–Sb6	58.852(1)
Sb6–Sb7	2.8515(1)	Sb5–Sb6–Sb7	60.688(1)
Sb5–Sb7	2.9052(1)		

Atomen der [2.2.2]crypt-Moleküle koordiniert. [122] Cs3 wurde wegen der sehr großen Auslenkung des Ellipsoids mithilfe des *mSplit*-Befehls in zwei Komponenten geteilt.

Die Besetzungsfaktoren betragen 90% für Cs3 und 10% für Cs4. An beide koordinieren η^4 -artig die Käfig-Atome Sb2, Sb3, Sb5 und Sb6, wobei die Cs–Sb-Abstände von 3.8886(1) bis 4.0512(1) Å reichen (siehe Abb. 10.17). Die Koordinationssphären der beiden Cs-Kationen wird durch eine weitere η^4 -Koordination des nächsten Sb_7^{3-} -Käfigs und zweier NH_3 -Moleküle abgesättigt. Letztere weisen Abstände von 3.6837(1) Å für Cs3–N5 und 3.8528(1) Å für Cs3–N8 sowie 3.3432(1) Å für Cs4–N5 und 4.1581(1) Å für Cs4–N8 auf. Die Koordination des nächsten Käfigs erfolgt über die Atome Sb2, Sb4, Sb5 und Sb7 mit Cs–Sb-Abständen von 3.8838(1) bis 4.1019(1) Å. Es ergeben sich dadurch unendliche $[-\text{Sb}_7-\text{Cs}-]$ -Stränge entlang der kristallographischen b -Achse. Bei Betrachtung der Projektion von $[\text{Cs}([2.2.2]\text{crypt})]_2[\text{Cs}(\text{NH}_3)_2]\text{Sb}_7 \cdot 3\text{NH}_3$ auf die a/c -

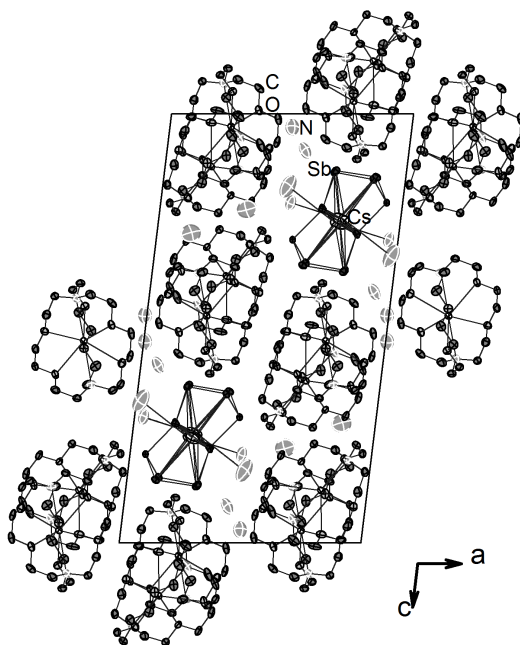


Abb. 10.18 – Die Projektion von $[\text{Cs}([2.2.2]\text{crypt})]_2[\text{Cs}(\text{NH}_3)_2]\text{Sb}_7 \cdot 3\text{NH}_3$ auf die a/c -Ebene. Zur Übersicht wurden die H-Atome entfernt. Ellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Fläche wird deutlich, dass diese Stränge durch $[\text{Cs}([2.2.2]\text{crypt})]^+$ -Kationenkomplexe in a - und c -Richtung isoliert sind (siehe Abb. 10.18).

10.12 Zusammenfassung

Durch unterschiedlichste Reaktionen konnten einige neue einkristalline Verbindungen erhalten werden, die Polyanionen des Phosphors, des Arsens oder des Antimons enthalten. Die hier vorgestellten Exemplare reihen sich gut in die zahlreich dokumentierten Polyanionen dieser Elemente ein. Der Nortricyclan-ähnliche E_7^{3-} -Käfige taucht dabei in den Kristallstrukturen von $[K([18]\text{Krone-6})]_2\text{HP}_7 \cdot 2\text{NH}_3$, $[K([18]\text{Krone-6})]_2\text{HAs}_7 \cdot 2\text{NH}_3$ (siehe Abschnitt 10.2), $[K_{0.5}([18]\text{Krone-6})]K_{0.1}\text{Rb}_{0.3}\text{Cs}_{2.1}\text{P}_7 \cdot 7\text{NH}_3$ (siehe Abschnitt 10.3, $[\text{Rb}([18]\text{Krone-6})]\text{Rb}_2\text{P}_7 \cdot 5.5\text{NH}_3$, $[\text{Rb}([18]\text{Krone-6})]\text{Rb}_2\text{P}_7 \cdot 6\text{NH}_3$ (siehe Abschnitt 10.4) und $[\text{Cs}([2.2.2]\text{crypt})]_2[\text{Cs}(\text{NH}_3)_2]\text{Sb}_7 \cdot 3\text{NH}_3$ (siehe Abschnitt 10.11) auf. Protonierte Spezies, wie sie die ersten beiden aufgelisteten Exemplare enthalten, kennt man daneben auch als Gold- und Silber-verknüpfte Einheiten in $[K(2.2.2\text{-crypt})]_2[M_2(\text{HP}_7)_2]$ ($M = \text{Ag}, \text{Au}$). [146] Zwei oxidierte E_7 -Käfige, welche durch Ausbilden einer neuen Bindung miteinander verknüpft sind, sind in $[K([18]\text{Krone-6})]_4\text{P}_{14} \cdot 12\text{NH}_3$ (siehe Abschnitt 10.5), $[\text{Cs}([18]\text{Krone-6})]_2\text{As}_{14} \cdot 8\text{NH}_3$ (siehe Abschnitt 10.8) und in der Rubidium-Verbindung $[\text{Rb}([18]\text{Krone-6})]_4\text{As}_{14} \cdot \text{C}_{12}\text{H}_{10} \cdot 4\text{NH}_3$ (siehe Abschnitt 10.9) enthalten. Der E_{11}^{3-} -Käfig, welcher eine Ufosan-ähnliche Struktur aufweist, stellt die anionische Einheit in den in Abschnitt 10.6 und Abschnitt 10.7 diskutierten Verbindungen dar. Ein aromatischer, planarer Sb-Vierring mit sechs π -Elektronen wird in einer Ammoniakstruktur in Abschnitt 10.10 vorgestellt. In der Literatur ist bereits die Sb-Spezies $[K([2.2.2]\text{crypt})]_2\text{Sb}_4$ [310] bekannt.

11 Nebenprodukte

11.1 $[\text{K}([2.2.2]\text{crypt})]_2[\text{AuPPh}_2]_2 \cdot 2\text{NH}_3$

11.1.1 Darstellung und Einkristallstrukturbestimmung

Die Verbindung wurde aus der Reaktion zwischen K_5Sb_4 (50 mg, 0.07 mmol), $[2.2.2]\text{crypt}$ (69 mg, 0.35 mmol) und AuPPh_3Cl (36 mg, 0.07 mmol) in flüssigem Ammoniak isoliert. Die Datenerfassung erfolgte an einem SuperNova Einkristallröntgendiffraktometer (Mo- $\text{K}\alpha$, $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$, Eos-Detektor) von *Agilent Technologies*. Die Strukturlösung ge-

Tab. 11.1 – Daten zur Messung und Verfeinerung von $[\text{K}([2.2.2]\text{crypt})]_2[\text{AuPPh}_2]_2 \cdot 2\text{NH}_3$.

Kristallographische Daten			
Summenformel	$\text{C}_{60}\text{H}_{92}\text{K}_2\text{P}_2\text{Au}_2\text{N}_6\text{O}_{12}$	molare Masse [g/mol]	1623.46
Kristallsystem	triklin	Raumgruppe	$P\bar{1}$
Elementarzelle	$a = 12.5532(3) \text{ \AA}$	$\alpha = 93.607(2)^\circ$	
	$b = 14.1276(4) \text{ \AA}$	$\beta = 98.531(2)^\circ$	
	$c = 21.0566(6) \text{ \AA}$	$\gamma = 114.688(3)^\circ$	
		$Z, \rho [\text{g/cm}^3]$	2, 1.623
Volumen [\AA^3]	3322.88(17)	F(000)	1632.0
$\mu [\text{mm}^{-1}]$	4.645	Kristallfarbe	rot
Kristallgröße [mm]	$0.041 \times 0.061 \times 0.082$	Messgerät	SuperNova
Temperatur [K]	123.0(2)	2θ -Bereich [$^\circ$]	6.56–54.2
Röntgenquelle, $\lambda [\text{\AA}]$	Mo- $\text{K}\alpha$, 0.71073		
hkl -Bereich	$-16 \leq h \leq 16$		
	$-18 \leq k \leq 18$		
	$-26 \leq l \leq 26$		
Refl. alle / unabhäng.	80144 / 14605	Absorptionskorrektur	Gauß
Daten / Restr. / Par.	14605/0/757	R_{int}	7.94 %
$R_1, \omega R_2 [F^2 > 2\sigma(F^2)]$	5.42 %, 11.40 %	Compl.	100 %
$R_1, \omega R_2$ (alle Daten)	9.99 %, 13.41 %	GooF	1.018
$\Delta\rho_{\text{max/min}} [\text{e}\cdot\text{\AA}^{-3}]$	4.42/−1.74		

lang mittels ShelXT in der Raumgruppe $P\bar{1}$ und die Verfeinerung mittels ShelXL. Als graphische Oberfläche wurde OLEX² verwendet. Übersehene Symmetrieelemente und

Verzwilligungen konnten mit Hilfe der Software PLATON ausgeschlossen werden. Die H-Atome wurden mittels des AFIX23-Befehls (CH_2) konstruiert und mittels Reitermodell verfeinert. Die H-Atome der beiden Ammoniakmoleküle konnten nicht in der Differenzfourierkarte lokalisiert werden.

11.1.2 Strukturbeschreibung

$[K([2.2.2]crypt)]_2[AuPPh_2]_2 \cdot 2NH_3$ kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ und enthält in der asymmetrischen Einheit zwei Au-Atome, zwei P-Atome, vier Phenylliganden, zwei $K([2.2.2]crypt)^+$ -Kationenkomplexe und zwei Kristallammoniakmoleküle. Die anionische Einheit besteht aus zwei $[AuPPh_2]^-$ -Einheiten, die über die zwei Au-Atome zu einem Dimer verknüpft sind (siehe Abb. 11.1, links). Ausgewählte Abstände und Winkel sind in Tabelle 11.2 aufgelistet. Die Au-Atome weisen eine nahezu lineare Koordination zu jeweils einem weiteren Au- und einem P-Atom auf. Die P-Atome zeigen hingegen eine trigonal pyramidale Umgebung, bei der das freie Elektronenpaar eine Koordinationsstelle besetzt (siehe Abb. 11.1, rechts). Der Au–Au-Abstand spricht für

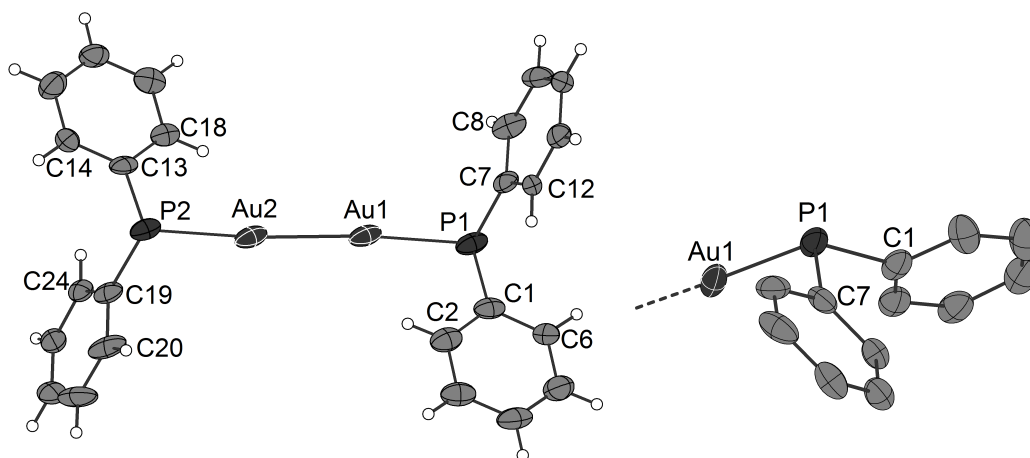


Abb. 11.1 – Die anionische Einheit $[AuPPh_2]_2^{2-}$ in $K([2.2.2]crypt)_2[AuPPh_2]_2 \cdot 2NH_3$ (links) und eine Veranschaulichung der Koordinationsumgebung der P-Atome (rechts), bei der die H-Atome entfernt wurden. Ellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

sehr starke Gold-Gold-Kontakte, vergleichbar zu denen im Digoldmolekül Au_2 , welches in der Gasphase existent ist und in dem die Atome die Oxidationsstufe 0 aufweisen (siehe [22], Seiten 1731 und 1740-1741). Er stimmt mit dem Wert im neutralen Gold-Carben-Dimer $[Au_2(CAAC)_2]$ überein. [335] Einen deutlich längeren Au–Au-Abstand finden man hingegen in der ähnlichen Verbindung $Ph_3P-Au-Au-PPh_3$ (siehe [22], Seite

1741 und [336]). Die beiden Au–P-Abstände sind zwar im Vergleich zu den entsprechenden Abständen im eingesetzten AuPPh₃Cl [337] deutlich verlängert, stimmen aber mit denen im oben genannten Au₂PPh₃-Dimer überein. [336] Der Torsionswinkel entlang der Hauptachse des Moleküls P1–Au1–Au2–P2 ist 154.174(26)°. Der Winkel

Tab. 11.2 – Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°] in [AuPPh₂]₂^{2–}.

Atome	Wert	Atome	Wert
Au1–Au2	2.5635(1)	P1–Au1–Au2	175.098(3)
Au1–P1	2.3898(1)	P2–Au2–Au1	174.427(3)
Au2–P2	2.3647(1)	Au1–P1–C1	105.340(2)
P1–C1	1.8435(1)	Au1–P1–C7	110.982(3)
P1–C7	1.8128(1)	Au2–P2–C13	106.537(3)
P2–C13	1.8564(1)	Au2–P2–C19	111.695(2)
P2–C19	1.8342(1)	C1–P1–C7	102.842(2)
C1–C2	1.4725(1)	C13–P2–C19	102.886(2)
C7–C8	1.4149(1)		

zwischen zwei imaginären Flächen auf den Phenylresten gibt die Neigung der Liganden zueinander wieder. Die Flächen P1–C1–C2–C6 und P1–C7–C8–C12 spannen einen Winkel von 75.318° auf, P2–C13–C14–C18 und P2–C19–C20–C24 einen Winkel von 76.979°. Die Gesamtladung der anionischen Einheit, welche formal den beiden Phosphoratomen zugeteilt ist, wird von zwei [K([2.2.2]crypt)]⁺-Kationenkomplexen neutralisiert. Dabei sind die K-Atome mittig im jeweiligen Chelatmolekül von zwei N- und sechs O-Atomen in chemisch sinnvollen und mit der Literatur übereinstimmenden Abständen koordiniert. [133]

Ein möglicher Entstehungsweg verläuft über die Abspaltung eines Phenyl- und des Cl-Ligands vom eingesetzten Komplex AuPPh₃Cl. Das dabei entstehende [AuPPh₂][–]-Monomer wird unter Ausbildung einer Au–Au-Bindung mit einem weiteren Monomer zum [AuPPh₂]₂^{2–}-Dimer.

11.2 $[\text{Cs}([2.2.2]\text{crypt})]_2\text{C}_8\text{H}_8$, in $P\bar{1}$ und $P2_1/c$

11.2.1 Darstellung und Einkristallstrukturbestimmung

Die Verbindung wurde in der Reaktion zwischen Cs_5Bi_4 (40 mg, 0.03 mmol), $[2.2.2]\text{crypt}$ (50 mg, 0.13 mmol) und $\text{Fe}(\text{CO})_3(\eta^4\text{-C}_8\text{H}_8)$ (13 mg, 0.05 mmol) in flüssigem Ammoniak dargestellt und konnte in Form von zwei unterschiedlichen Kristallsorten isoliert werden. Die Datenerfassungen erfolgten an einem SuperNova Einkristallröntgendiffraktometer (Mo- K_α , $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$, Eos-Detektor) von *Agilent Technologies*. Die Strukturlösung gelang mittels ShelXT in den Raumgruppen $P\bar{1}$ und $P2_1/c$ und die Verfeinerung mittels ShelXL. Als graphische Oberfläche wurde OLEX² verwendet. Übersehene Symmetrielemente und Verzwilligungen konnten mit Hilfe der Software PLATON ausgeschlossen werden. Die H-Atome wurden mittels des AFIX23-Befehls (CH_2) konstruiert und mittels Reitermodell verfeinert. Die H-Atome an den C_8H_8 -Einheiten konnten als Maxima aus der Differenzfourierkarte entnommen und frei verfeinert werden.

Tab. 11.3 – Daten zur Messung und Verfeinerung von $[\text{Cs}([2.2.2]\text{crypt})]_2\text{C}_8\text{H}_8$ in $P\bar{1}$.

Kristallographische Daten			
Summenformel	$\text{C}_{44}\text{H}_{80}\text{Cs}_2\text{N}_4\text{O}_{12}$	molare Masse [g/mol]	1122.94
Kristallsystem	triklin	Raumgruppe	$P\bar{1}$
Elementarzelle	$a = 9.1707(3) \text{ \AA}$ $b = 9.4122(3) \text{ \AA}$ $c = 15.6277(3) \text{ \AA}$	$\alpha = 94.085(2)^\circ$ $\beta = 104.304(2)^\circ$ $\gamma = 104.908(2)^\circ$	
Volumen [\AA^3]	1249.95(6)	$Z, \rho [\text{g}/\text{cm}^3]$	1, 1.492
$\mu [\text{mm}^{-1}]$	1.519	F(000)	578.0
Kristallgröße [mm]	$0.092 \times 0.098 \times 0.360$	Kristallfarbe	lila
Temperatur [K]	123.0(2)	Messgerät	SuperNova
Röntgenquelle, $\bar{\lambda} [\text{\AA}]$	Mo- K_α , 0.71073	2θ -Bereich [$^\circ$]	7.24–86.2
hkl -Bereich	$-17 \leq h \leq 17$ $-18 \leq k \leq 17$ $-29 \leq l \leq 30$		
Refl. alle / unabhäng.	46994 / 18558	Absorptionskorrektur	Gauß
Daten / Restr. / Par.	18558/0/296	R_{int}	3.32 %
$R_1, \omega R_2 [F^2 > 2\sigma(F^2)]$	3.31 %, 5.97 %	Compl.	99 %
$R_1, \omega R_2$ (alle Daten)	5.24 %, 6.62 %	GooF	0.992
$\Delta\rho_{\text{max/min}} [\text{e}\cdot\text{\AA}^{-3}]$	0.89/−0.91		

Tab. 11.4 – Daten zur Messung und Verfeinerung von $[\text{Cs}([2.2.2]\text{crypt})]_2\text{C}_8\text{H}_8$ in $P2_1/c$.

Kristallographische Daten			
Summenformel	$\text{C}_{44}\text{H}_{80}\text{Cs}_2\text{N}_4\text{O}_{12}$	molare Masse [g/mol]	1122.94
Kristallsystem	monoklin	Raumgruppe	$P2_1/c$
Elementarzelle	$a = 9.24890(10) \text{ \AA}$ $b = 17.8850(2) \text{ \AA}$ $c = 15.8129(2) \text{ \AA}$	$\alpha = 90^\circ$ $\beta = 106.6250(10)$ $\gamma = 90^\circ$	
Volumen [\AA^3]	2506.37(5)	Z, ρ [g/cm^3]	2, 1.488
μ [mm^{-1}]	1.515	F(000)	1156.0
Kristallgröße [mm]	$0.052 \times 0.065 \times 0.105$	Kristallfarbe	pink
Temperatur [K]	123.0(2)	Messgerät	SuperNova
Röntgenquelle, $\bar{\lambda}$ [\AA]	Mo- K_α , 0.71073	2θ -Bereich [$^\circ$]	7.05–54.2
hkl -Bereich	$-11 \leq h \leq 11$ $-22 \leq k \leq 22$ $-20 \leq l \leq 19$		
Refl. alle / unabhäng.	33167 / 5509	Absorptionskorrektur	Gauß
Daten / Restr. / Par.	5509/0/296	R_{int}	6.21 %
$R_1, \omega R_2$ [$F^2 > 2\sigma(F^2)$]	2.98 %, 6.70 %	Compl.	100 %
$R_1, \omega R_2$ (alle Daten)	4.06 %, 7.24 %	GooF	1.073
$\Delta\rho_{\text{max/min}}$ [$\text{e}\cdot\text{\AA}^{-3}$]	1.06/−0.50		

11.2.2 Strukturbeschreibung

In beiden Kristallstrukturen zeigt die Verbindung die gleichen asymmetrischen und logischen Einheiten. Die logische Einheit besteht aus zwei Cs-Atomen, zwei [2.2.2]crypt-Molekülen und einem C_8H_8 -Ring (siehe Abb. 11.2 für $P\bar{1}$). Die Bindungsabstände für beide Verbindungen können in Tabelle 11.5 eingesehen werden (siehe [1], Seite 1301). Die anionische Komponente stellt darin der $\text{C}_8\text{H}_8^{2-}$ -Ring dar, welcher aus vier unabhängigen CH-Einheiten durch Inversion erzeugt wird. Durch die Aufnahme von zwei Elektronen während der Reaktion wird das vormals Wannen-förmige Anion zu einem planaren Ring mit $[4n+2]$ π -Elektronen und erfüllt damit nach der Hckel-Regel die Bedingungen der Aromatizität (siehe [1], Seiten 148 und 1026). Die zweifach negative Ladung wird in beiden Strukturen durch zwei symmetriegenerierte $[\text{Cs}([2.2.2]\text{crypt})]^+$ -Kationenkomplexe in η^4 -artigen Koordinationen neutralisiert. Die Cs–C-Abstände reichen in der triklinen Verbindung von $3.2579(1) \text{ \AA}$ bis $3.3084(1) \text{ \AA}$ und in der monoklinen von $3.2324(1) \text{ \AA}$ bis $3.357(2) \text{ \AA}$. Das Cs1-Kation ist jeweils aus der Chelatmolekül-Mitte so stark ausgelenkt, dass neben den Kontakten zu den zwei N-Atomen N1 und N2 nur noch Kontakte zu vier der sechs O-Atomen (O1, O2, O3, O4) ausgebildet werden. Konstruiert man zwischen den N- und O-Atomen einen imaginären Polyeder mit dem

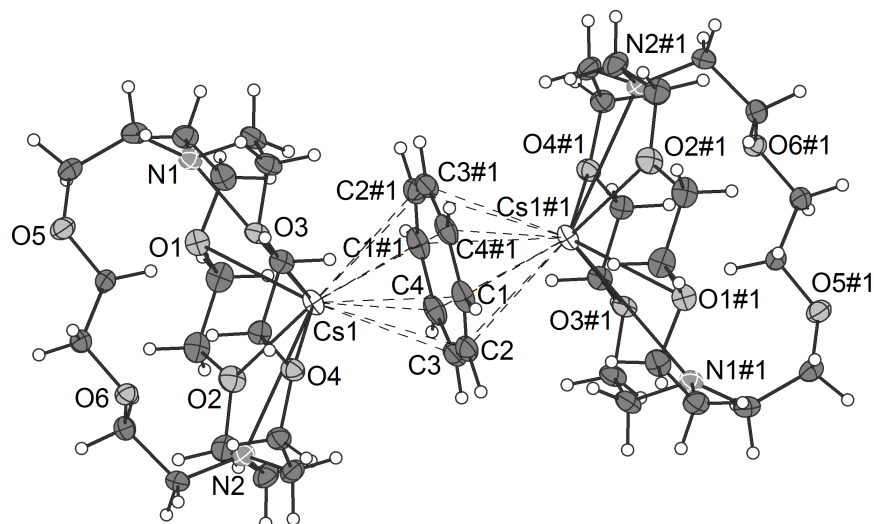


Abb. 11.2 – Die logische Einheit in $[\text{Cs}([2.2.2]\text{crypt})]_2\text{C}_8\text{H}_8$ in $P\bar{1}$. Ellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Symmetriecode für $P\bar{1}$: #1: $-x, 1-y, 1-z$.

Polyedermittelpunkt D, kann diese Auslenkung ausgemessen werden. Sie beträgt in der triklinen Verbindung $2.4057(1) \text{ \AA}$ und in der monoklinen $2.4455(1) \text{ \AA}$. Die Abstände zu den übrigen Sauerstoffatomen betragen in ersterer $5.5738(2) \text{ \AA}$ für Cs1–O5 und $4.6652(1) \text{ \AA}$ für Cs1–O6 und in letzterer $5.6682(1) \text{ \AA}$ für Cs1–O5 und $4.6185(1) \text{ \AA}$ für Cs1–O6. Insgesamt ist eine Verzerrung beider [2.2.2]crypt-Moleküle, bedingt durch die-

Tab. 11.5 – Ausgewählte Abstände [\AA] in $[\text{Cs}([2.2.2]\text{crypt})]_2\text{C}_8\text{H}_8$ in der triklinen (links) und monoklinen Struktur (rechts).

Atome	triklin Wert	monoklin Wert
C1–C2	1.4104(1)	1.4007(1)
C2–C3	1.4086(1)	1.4024(1)
C3–C4	1.4039(1)	1.3963(1)
C1–C4	1.4066(1)	1.4067(1)
Cs1–O1	3.3132(1)	3.0762(1)
Cs1–O2	3.0308(1)	3.0807(1)
Cs1–O3	3.0549(1)	3.3447(1)
Cs1–O4	3.0811(1)	3.0409(1)
Cs1–N1	3.8573(1)	3.921(2)
Cs1–N2	3.4307(1)	3.4433(1)

se asymmetrische Koordination, erkennbar. Die Winkel um den Polyedermittelpunkt D betragen in der triklinen Spezies beispielsweise $110.982(1)^\circ$ für O1–D–O3, $92.587(1)^\circ$

für O1–D–O5 und $83.528(1)^\circ$ für O3–D–O5. Den größten Winkel findet man dabei an der dem Cs-Kation zugewandten Ecke. Die Projektion der Verbindung auf die b/c -

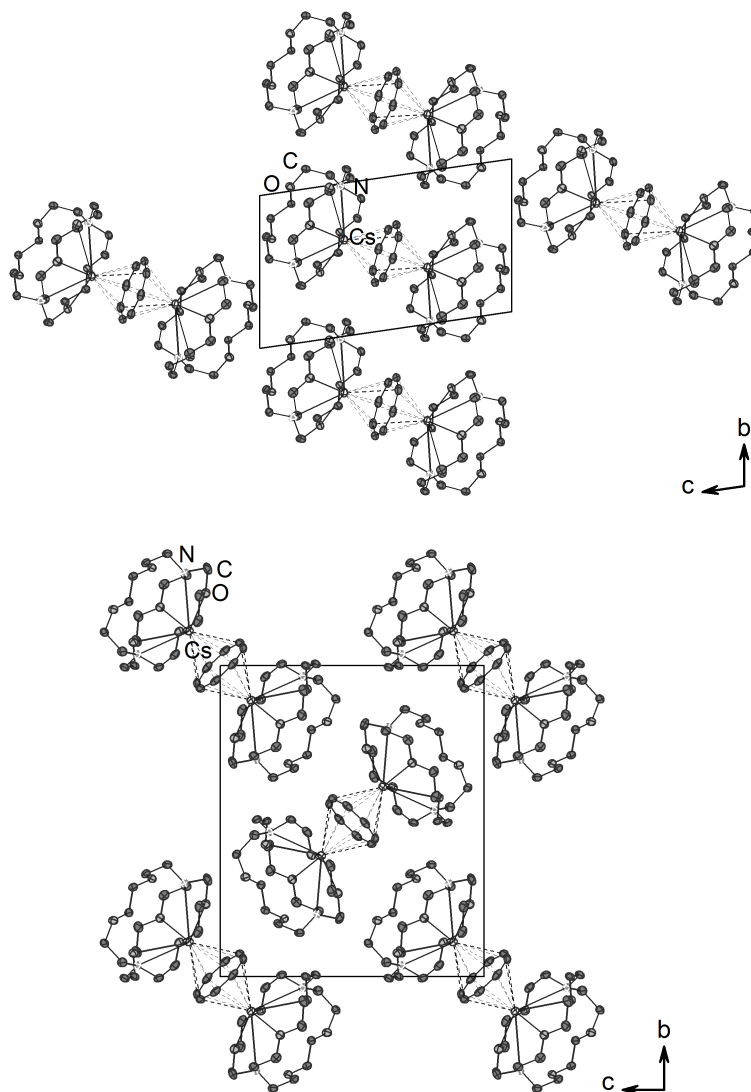


Abb. 11.3 – Die Projektion von $[\text{Cs}([2.2.2]\text{crypt})]_2\text{C}_8\text{H}_8$ auf die b/c -Ebene in der triklinen (oben) und der monoklinen Zelle (unten). Zur Übersicht wurden die H-Atome entfernt. Ellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Ebene in der triklinen und der monoklinen Zelle findet sich in Abbildung 11.3. Man sieht deutlich die Einheiten aus zwei Kationenkomplexen und einem dazwischenliegenden Anion, die in der triklinen Zelle Strang-artige Strukturen entlang einer Zelldiagonalen ausbilden (oben) und in der monoklinen Zelle separiert und in alternierender Richtung entlang der b -Achse angeordnet vorliegen (unten).

11.3 [Cs([2.2.2]crypt)]₂[Fe(CO)₃(η^3 -C₈H₈)]₂·6NH₃

11.3.1 Darstellung und Einkristallstrukturbestimmung

Die Verbindung wurde aus der Reaktion zwischen Cs₅Bi₄ (40 mg, 0.03 mmol), [2.2.2]crypt (50 mg, 0.13 mmol) und Fe(CO)₃(η^4 -C₈H₈) (13 mg, 0.05 mmol) in flüssigem Ammoniak isoliert. Die Datenerfassung erfolgte an einem SuperNova Einkristallröntgendiffraktometer (Mo-K α , λ = 0.71073 Å, Eos-Detektor) von *Agilent Technologies*. Die Strukturlösung gelang mittels ShelXT in der Raumgruppe $P2_1/n$ und die Verfeinerung mittels ShelXL. Als graphische Oberfläche wurde OLEX² verwendet. Übersehene Symmetrielemente und Verzwilligungen konnten mit Hilfe der Software PLATON ausgeschlossen werden. Die H-Atome wurden mittels des AFIX23-Befehls (CH₂) konstruiert und mittels Reitermodell verfeinert. Die H-Atome an der C₁₆H₁₆-Einheit wurden als Maxima aus der Differenzfourierkarte entnommen und frei verfeinert. Die H-Atome der Ammoniakmoleküle konnten nicht lokalisiert werden.

Tab. 11.6 – Daten zur Messung von [Cs([2.2.2]crypt)]₂[Fe(CO)₃(η^3 -C₈H₈)]₂·6NH₃.

Kristallographische Daten			
Summenformel	C ₅₈ H ₈₈ Cs ₂ Fe ₂ N ₁₀ O ₁₈	molare Masse [g/mol]	1590.90
Kristallsystem	monoklin	Raumgruppe	$P2_1/n$
Elementarzelle	$a = 11.4609(4)$ Å	$\alpha = 90^\circ$	
	$b = 22.1324(5)$ Å	$\beta = 106.319(3)^\circ$	
	$c = 14.9530(4)$ Å	$\gamma = 90^\circ$	
Volumen [Å ³]	3640.13(19)	Z, ρ [g/cm ³]	2, 1.451
μ [mm ⁻¹]	1.453	F(000)	1624.0
Kristallgröße [mm]	0.094×0.070×0.063	Kristallfarbe	gelb
Temperatur [K]	123.0(2)	Messgerät	SuperNova
Röntgenquelle, $\bar{\lambda}$ [Å]	Mo-K α , 0.71073	2 θ -Bereich [°]	6.65–56.6
hkl -Bereich	$-15 \leq h \leq 15$		
	$-29 \leq k \leq 29$		
	$-19 \leq l \leq 19$		
Refl. alle / unabhäng.	85064 / 9030	Absorptionskorrektur	Gauß
Daten / Restr. / Par.	9030/6/420	R_{int}	13.44 %
$R_1, \omega R_2$ [$F^2 > 2\sigma(F^2)$]	4.74 %, 9.37 %	Compl.	100 %
$R_1, \omega R_2$ (alle Daten)	8.69 %, 10.81 %	GooF	1.020
$\Delta\rho_{max/min}$ [e·Å ⁻³]	0.77/−0.80		

11.3.2 Strukturbeschreibung

Die Verbindung kristallisiert in der Raumgruppe $P2_1/n$ und enthält in der asymmetrischen Einheit eine $\text{Fe}(\text{CO})_3(\eta^3\text{-C}_8\text{H}_8)$ -Einheit, einen $[\text{Cs}([2.2.2]\text{crypt})]^+$ -Kationenkomplex und drei Kristallammoniakmoleküle. Diese wird durch Inversion zur logischen Einheit verdoppelt (siehe Abb. 11.4). Die anionische Einheit besteht aus zwei einfach negativ geladenen $\text{Fe}(\text{CO})_3(\eta^3\text{-C}_8\text{H}_8)$ -Einheiten, welche über eine C–C-Bindung (C6–C6#1) zum $[\text{Fe}_2(\text{CO})_6(\text{C}_{16}\text{H}_{16})]^{2-}$ verbunden sind. Es ist das gleiche Anion wie in

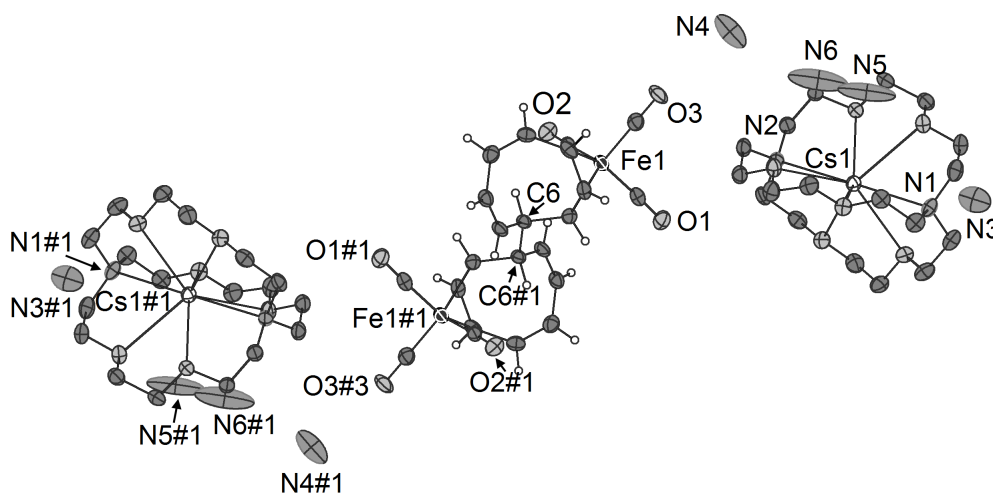


Abb. 11.4 – Die logische Einheit in $[\text{Cs}([2.2.2]\text{crypt})]_2[\text{Fe}(\text{CO})_3(\eta^3\text{-C}_8\text{H}_8)]_2 \cdot 6\text{NH}_3$. Zur Übersicht wurden die H-Atome entfernt. Ellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Symmetriecode: #1: 1-x, 1-y, 3-z.

den bekannten Verbindungen $[\text{Cs}([2.2.2]\text{crypt})]_2[\text{Fe}(\text{CO})_3(\eta^3\text{-C}_8\text{H}_8)]_2 \cdot 4\text{NH}_3$ von *Härtl* [257] und $[\text{K}([2.2.2]\text{crypt})]_2[\text{Fe}(\text{CO})_3(\eta^3\text{-C}_8\text{H}_8)]_2$ von *Goicoechea*. [338] Alle Abstände stimmen mit Werten in diesen Verbindungen überein, weswegen hier auf eine Auflistung verzichtet wird. Lediglich der C7–C8- und der C9–C10-Abstand sind mit rund 1.34 Å etwas kurz. *Goicoechea et al.* beschreiben in der Arbeit, dass durch Einelektronenreduktion das $[\text{Fe}(\text{CO})_3(\eta^3\text{-C}_8\text{H}_8)]^-$ entsteht. Dieses reagiert mit einem weiteren Anion dieser Art zum $[\text{Fe}_2(\text{CO})_6(\text{C}_{16}\text{H}_{16})]^{2-}$. Die Ladung wird wie in *Härtls* Exemplar durch zwei $[\text{Cs}([2.2.2]\text{crypt})]^+$ -Kationenkomplexe kompensiert. Neben der Raumgruppe unterscheidet sich die hier beschriebenen Verbindung durch den höheren Kristallammoniak-Anteil. Man findet sechs N-Atome pro Formeleinheit in der Zelle, wovon drei symmetrieunabhängig sind. Ein N-Atom wurde mittels des *mSplit*- und des *SIMU*-Befehls in zwei Komponenten mit den Besetzungsfaktoren 80% und 20% geteilt.

11.4 [K([2.2.2]crypt)][Cr(CO)₃(η^5 -C₆H₇)]

11.4.1 Darstellung und Einkristallstrukturbestimmung

Die Verbindung konnte aus dem Reaktionsansatz mit K₅Sb₄ (30 mg, 0.04 mmol), [2.2.2]crypt (83 mg, 0.2 mmol) und Cr(CO)₃(η^6 -C₆H₆) (19 mg, 0.08 mmol) in flüssigem Ammoniak isoliert werden. Die Datenerfassung erfolgte an einem SuperNova Einkristallröntgendiffraktometer (Mo-K α , λ = 0.71073 Å, Eos-Detektor) von *Agilent Technologies*. Die Strukturlösung gelang mittels ShelXT in der Raumgruppe $P\bar{1}$ und die Verfeinerung mittels ShelXL. Als graphische Oberfläche wurde OLEX² verwendet. Übersehene Symmetrieelemente und Verzwillingungen konnten mit Hilfe der Software PLATON ausgeschlossen werden. Die H-Atome wurden mittels des AFIX23-Befehls (CH₂) konstruiert und mittels Reitermodell verfeinert. Die H-Atome an den C₆H₇-Liganden wurden als Maxima aus der Differenzfourierkarte entnommen und entweder frei oder entsprechend des Besetzungsfaktors der jeweiligen Komponente verfeinert.

Tab. 11.7 – Daten zur Messung von [K([2.2.2]crypt)][Cr(CO)₃(η^5 -C₆H₇)].

Kristallographische Daten			
Summenformel	C ₅₄ H ₈₆ K ₂ Cr ₂ N ₄ O ₁₈	molare Masse [g/mol]	630.73
Kristallsystem	triklin	Raumgruppe	$P\bar{1}$
Elementarzelle	a = 11.6004(4) Å	α = 84.215(3)°	
	b = 13.8903(6) Å	β = 79.670(3)°	
	c = 20.2053(6) Å	γ = 71.992(3)°	
		Z , ρ [g/cm ³]	4, 1.377
Volumen [Å ³]	3042.5(2)	F(000)	1336.0
μ [mm ⁻¹]	0.565	Messgerät	SuperNova
Temperatur [K]	123.0(2)	2θ -Bereich [°]	6.75–50.7
Röntgenquelle, λ [Å]	Mo-K α , 0.71073		
hkl -Bereich	$-13 \leq h \leq 13$		
	$-16 \leq k \leq 16$		
	$-24 \leq l \leq 24$		
Refl. alle / unabh.	29118 / 11070	Absorptionskorrektur	empirisch
Daten / Restr. / Par.	11070/42/847	R_{int}	2.73 %
R_1 , ωR_2 [$F^2 > 2\sigma(F^2)$]	3.48 %, 8.07 %	Compl.	100 %
R_1 , ωR_2 (alle Daten)	4.67 %, 8.69 %	GooF	1.035
$\Delta\rho_{max/min}$ [e·Å ⁻³]	0.26/−0.39		

11.4.2 Strukturbeschreibung

$[\text{K}([2.2.2]\text{crypt})][\text{Cr}(\text{CO})_3(\eta^5\text{-C}_6\text{H}_7)]$ kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ und enthält in der asymmetrischen Einheit zwei $[\text{Cr}(\text{CO})_3(\eta^5\text{-C}_6\text{H}_7)]^-$ -Anionen und zwei $[\text{K}([2.2.2]\text{crypt})]^+$ -Kationenkomplexe. Die anionischen Einheiten zeigen die Form eines *piano stool*-Komplexes mit je einem Cr-Atom, drei Carbonylliganden und einem nicht-planaren C_6H_7 -Ligand (siehe Abb. 11.5). Die sechs Valenzelektronen der Cr-Atome wer-

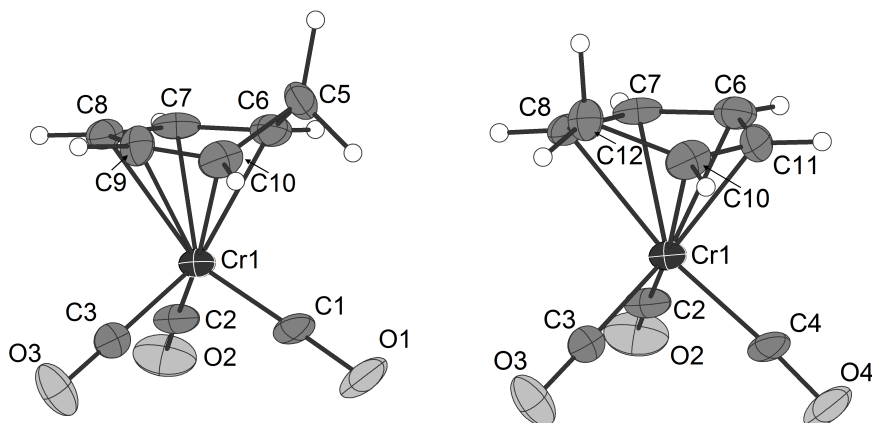


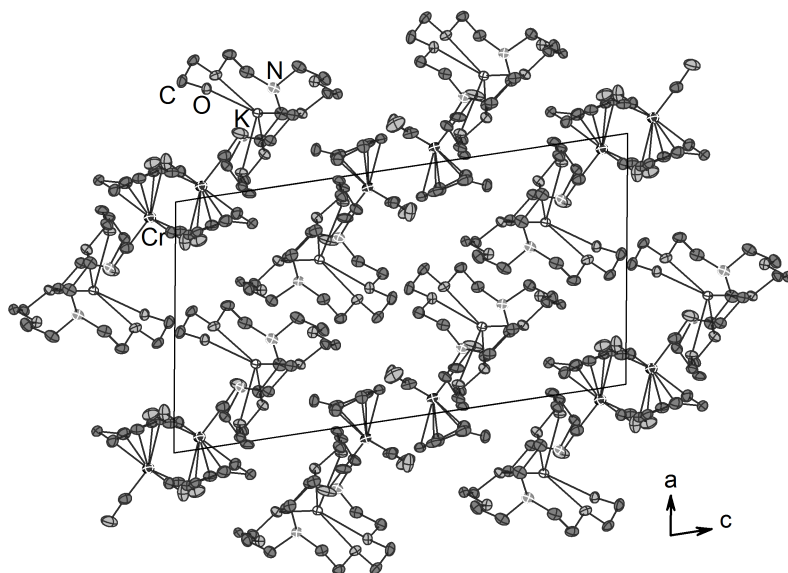
Abb. 11.5 – Die beiden fehlgeordneten Komponenten in einem der zwei $[\text{Cr}(\text{CO})_3(\eta^5\text{-C}_6\text{H}_7)]^-$ -Anionen in $[\text{K}([2.2.2]\text{crypt})][\text{Cr}(\text{CO})_3(\eta^5\text{-C}_6\text{H}_7)]$. Das andere Anion weist die gleiche Fehlordnung auf. Ellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

den jeweils durch 3×2 Elektronen der CO-Liganden, einem Elektron der Ladung und fünf Elektronen der η^5 -Koordination des Cyclohexadienyl-Ligands zu 18 Valenzelektronen komplettiert (siehe [22], Seite 1588). Obwohl die Anionen nicht symmetriegeneriert sind, zeigen sie die gleiche Fehlordnung jeweils im Bereich dieses $\eta^5\text{-C}_6\text{H}_7$ -Liganden (siehe Abb. 11.5). Diese konnte aufgelöst werden, indem jeweils zwei C-Atome mittels des *mSplit*-Befehls in zwei Komponenten aufgeteilt und mittels des *SIMU*-Befehls gefestigt wurden. Die Besetzungsfaktoren liegen bei 33% und 67% für C5/C9 und C12/C11 sowie 79% und 21% für C17/C21 und C24/C23. Es ergeben sich somit je zwei Positionen im Ring, an denen entweder eine CH- oder eine CH_2 -Einheit vorliegt. Die CH_2 -Atome sind aus der ansonsten planaren Fläche des cyclischen Liganden nach oben ausgelenkt. Gleichzeitig kann jeweils der Carbonylligand, der unterhalb der fehlgeordneten Atome C5 und C17 liegt, in zwei Komponenten zerlegt werden. Die Bewegung des CO-Liganden korreliert mit der Anwesenheit der abgelenkten CH_2 -Einheit, weswegen sich die gleichen Besetzungen ergeben. Für den jeweils anderen betroffenen Carbonylligand konnte diese Fehlordnung nicht festgestellt werden. Ausgewählte Abstände sind in Tabelle 11.8 auf-

Tab. 11.8 – Ausgewählte Abstände [\AA] in einem der $[Cr(CO)_3(\eta^5\text{-C}_6\text{H}_7)]^-$ -Anionen.

Atome	Wert	Atome	Wert
Cr1–C1	1.6797(1)	Cr1–C2	1.8078(1)
Cr1–C3	1.8169(1)	Cr1–C4	1.8869(1)
Cr1–C6	2.2163(1)	Cr1–C7	2.1746(1)
Cr1–C8	2.2456(1)	Cr1–C9	2.2532(1)
Cr1–C10	2.2839(1)	Cr1–C11	2.2046(1)
C5–C6	1.4542(1)	C6–C7	1.3981(1)
C7–C8	1.3928(1)	C8–C9	1.3489(1)
C9–C10	1.2755(1)	C10–C5	1.6900(1)
C8–C12	1.5353(1)	C12–C10	1.5285(1)
C10–C11	1.3057(1)	C11–C6	1.4462(1)
C5–H5	1.1602(1)	C5–H11	1.0722(1)
C11–H11	0.9263(1)	C12–H12a	1.1069(1)
C12–H12	1.9126(1)	C9–H12	1.1116(1)

gelistet. Die längsten C–C-Abstände finden sich rund um die ausgelenkten C-Atome C5, C12, C17 und C24, sie reichen von 1.4542(1) \AA bis 1.6900(1) \AA . Für alle anderen Abstände liegen die Werte weiter im Bereich von delokalisierten C–C-Bindungen (siehe [1], Seite 1301). Sie liefern damit einen Hinweis auf das konjugierte π -System, welches im planaren Teil des Rings vorliegt. Die η^5 -artig koordinierten C-Atome zeigen

**Abb. 11.6** – Die Projektion von $[K([2.2.2]\text{crypt})][Cr(CO)_3(\eta^5\text{-C}_6\text{H}_7)]$ auf die a/c -Ebene. Zur Übersicht wurden die jeweils zweiten Komponenten der Anionen und die H-Atome entfernt. Ellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Cr–C-Abstände von 2.1746(1) bis 2.2839(1) Å, während die ausgelenkten C-Atome mit Abständen von 2.7747(1) bis 2.8352(1) Å keine Koordination eingehen. Die C–H-Abstände sind für die CH₂-Einheiten etwas verlängert. Unter Berücksichtigung der nur halben Besetzung einiger Wasserstoffatome ist diese Verlängerung legitim. Die Abstände in den Carbonylliganden reichen von 1.1599(1) bis 1.2241(1) Å und stimmen unter Berücksichtigung der Fehlordnung mit der Literatur überein. [264] Ladungsneutralität wird in der Struktur durch zwei [K([2.2.2]crypt)]⁺-Kationenkomplexe erreicht. Die K-Atome liegen jeweils mittig im Chelatmolekül und sind von zwei N- und sechs O-Atomen in logischen Abständen koordiniert. [133] Die Projektion der Verbindung auf die *a/c*-Ebene ist in Abbildung 11.6. Man erkennt Schichten aus kationischen und anionischen Einheiten entlang der *a*-Achse. Die beiden einfach negativ geladenen Anionenkomplexe sind womöglich durch Hydrid-Additionen an die η^6 -Benzolringe entstanden. In der Publikation von *Kreiter* und *Hellmann* wird über das W-Analoga-Exemplar und dessen Synthese berichtet. Außerdem findet man darin eine Aufzählung weiterer Komplexe, die einen η^5 -Cyclohexadienyl-Ligand beinhalten. [339] *Cooper et al.* beschreiben in ihrer Arbeit eine Synthesemethode für das K[Cr(CO)₃(η^5 -C₆H₇)] und dessen Reaktion mit PPh₃. [340]

12 Zusammenfassung und Ausblick

Im Rahmen dieser Arbeit konnten in verschiedenen Forschungsgebieten neue Verbindungen als Einkristalle isoliert und mit Hilfe der Röntgendiffraktometrie charakterisiert werden. Die Synthesen erfolgten dabei immer im Lösungsmittel flüssiges Ammoniak. Es handelte sich bei fast allen Umsetzungen um Eintopf-Reaktionen, die nach dem Kondensieren des Lösungsmittels bis zur Kristallisation bei niedrigen Temperaturen gelagert wurden. Wenige Versuche wurden zusätzlich zur Lagerung bei Raumtemperatur in DURAN®-Ampullen präpariert.

Die Beiträge zur Acetylenchemie können in zwei Bereiche gegliedert werden. Es konnten aus Umsetzungen mit Zintlphasen ein Solvat-freies monophenylliertes 1,2,3-Triarsolid und zwei Verbindungen mit einem neuen Strukturmotiv für das Anion gefunden werden. Sie beinhalten die einzelnen Pentelatome P oder As, welche an Ethylen- und Acetylen-Einheit koordinieren. Dabei handelt es sich entweder um phenyllierte oder fluormethylphenyllierte Einheiten.

Der zweite Teilbereich bezieht sich auf Umsetzungen der Hydrogenacetylide CsHC_2 und RbHC_2 und des Dialkalimetallacetylide Cs_2C_2 in flüssigem Ammoniak. Die A_2C_2 -Acetylide wurden im Rahmen einer Kooperation mit der Universität Köln von *M. Werker* in Hochtemperatursynthesen dargestellt. Es konnten neue Verbindungen isoliert werden, die für die Zn- und Cd-Spezies die tetraedrischen $[\text{M}(\text{C}_2\text{H})_4]^{2-}$ -Anionen aufweisen. Hingegen koordiniert an das Zentralteilchen in der In-Spezies nur ein Acetylidligand und zusätzlich noch die im Edukt enthaltenen drei Phenylliganden. Es ergibt sich ein tetraedrisches $[\text{In}(\text{C}_2\text{H})\text{Ph}_3]^-$ -Anion. Die Umwandlung des eingesetzten Cs_2C_2 -Acetylide zu einem C_2H -Ligand bestätigt damit erneut das in flüssigem Ammoniak vorliegende Gleichgewicht zwischen den Spezies C_2H_2 , C_2H^- und C_2^{2-} .

- $[\text{Rb}([18]\text{Krone-6})]_2[\text{As}_3\text{C}_2\text{H}(\text{Ph})]$
- $[\text{K}([18]\text{Krone-6})][(\text{PhHC}=\text{CH})\text{P}(\text{HC}=\text{CHPh})_{0.5}(\text{C}\equiv\text{CPh})_{0.5}]\cdot 2\text{NH}_3$
- $[\text{K}([18]\text{Krone-6})][(\text{F}_3\text{C}-\text{PhHC}=\text{CH})\text{As}(\text{C}\equiv\text{CPh}-\text{CF}_3)]\cdot 3\text{NH}_3$

- $[\text{Cs}([18]\text{Krone-6})]_2[\text{Zn}(\text{C}_2\text{H})_4] \cdot 8\text{NH}_3$
- $\text{Rb}_3[\text{Rb}([18]\text{Krone-6})][\text{Cd}(\text{C}_2\text{H})_4]_2 \cdot 2[18]\text{Krone-6} \cdot 4\text{NH}_3$
- $[\text{Cs}([2.2.2]\text{crypt})][\text{InPh}_3(\text{C}_2\text{H})]$

Die Umsetzungen von Gruppe 14 Zintlphasen mit Diphenylacetylen erbrachten zwar keine Ergebnisse im Sinne der Acetylenchemie, es konnten daraus jedoch Verbindungen isoliert werden, die erstmals den Ge_5^{2-} -Käfig beinhalten, dessen Ladung durch zwei $[18]\text{Krone-6}$ -chelatisierte Alkalimetallkationen kompensiert wird. Die neuen Verbindungen entstanden aus Reaktionen mit den Festkörpern Cs_4Ge_4 oder $\text{K}_2\text{Rb}_2\text{Ge}_4$ sowie $[18]\text{Krone-6}$ und C_2Ph_2 und haben die Zusammensetzungen $[\text{Cs}([18]\text{Krone-6})]_2\text{Ge}_5 \cdot 2\text{NH}_3$ und $[\text{K}_{0.2}\text{Rb}_{0.8}([18]\text{Krone-6})]_2\text{Ge}_5 \cdot 1.9\text{NH}_3$.

Die Liste der Metallorgano-Zintlionen konnte durch einige neue Verbindungen erweitert werden. Alle Anionen zeigen Literatur-bekannte und charakteristische Motive, welche unabhängig von der Ladung als $[E_{15}M]$, $[E_{14}M]$, $[E_7M\text{Ph}_x]$ und $[E_{14}M_2]$ beschrieben werden können. Eingesetzt wurden die Metallorganyle ZnPh_2 , CdPh_2 , InPh_3 sowie der Gold-Komplex AuPPh_3Cl und auf Seiten der Zintlphasen die A_3E_7 Festkörper des Phosphors, Arsens und Antimons und die nominelle Phase NaSnBi_3 .

- $[\text{Rb}([18]\text{Krone-6})]_3[\text{As}_{15}\text{Zn}] \cdot 4\text{NH}_3$ [162]
- $[\text{Rb}([2.2.2]\text{crypt})]_4[\text{Sb}_{14}\text{Zn}] \cdot 8\text{NH}_3$ [162]
- $[\text{Na}([2.2.2]\text{crypt})]_3[\text{Bi}_6\text{Sn}(\text{ZnPh})] \cdot \text{NH}_3$
- $[\text{Rb}([18]\text{Krone-6})]_2[\text{Rb}(\text{NH}_3)][\text{P}_7(\text{InPh}_3)_2] \cdot 5\text{NH}_3$
- $[\text{Rb}([18]\text{Krone-6})]_2[\text{As}_7(\text{InPh}_2)] \cdot 4\text{NH}_3$
- $[\text{Cs}([18]\text{Krone-6})]_3[\text{P}_7(\text{CdPh}_2)] \cdot \text{C}_6\text{H}_6 \cdot 3\text{NH}_3$
- $[\text{Rb}([18]\text{Krone-6})]_3[\text{As}_7(\text{ZnPh}_2)] \cdot 12\text{NH}_3$
- $[\text{K}([18]\text{Krone-6})]_4[\text{P}_{14}\text{Au}_2] \cdot 12\text{NH}_3$
- $[\text{K}([18]\text{Krone-6})]_4[\text{As}_{14}\text{Au}_2] \cdot 12\text{NH}_3$

Im Forschungsgebiet der Bismutide ließen sich sowohl „reine“ Bismutanionen als auch *piano stool*-Komplexe und intermetalloide Cluster darstellen. Erstere beinhalten entweder eine $[\text{Bi}_2]^{2-}$ -Hantel oder unendliche, eindimensionale, helikale $[\text{Bi}^-]$ -Stränge. In den 18-Elektronen Anionen der *piano stool*-Komplexe koordiniert an das Zentralteilchen ein cyclischer Bi_3^{3-} -Ring. Er stellt den ersten seiner Art dar, obwohl das Motiv für die leichteren Homologen bekannt ist. Hingegen kann das Bi-Trimer im intermetalloiden Anion $[\text{Bi}_3\text{Cr}_2(\text{CO})_6]^{3-}$ entweder als Bestandteil eines $2n+2$ -*closo*-Clusters oder als Ozon-analoge Verbindung betrachtet werden. Der Eisen-Bismut-Cluster $[\text{Fe}_2\text{Bi}_2(\text{CO})_6]^{2-}$ stellt

entweder ein elektronenpräzises Teilchen mit 18 Elektronen an jedem Fe-Atom und 8 Elektronen an jedem Bi-Atom oder eine Elektronenmangelverbindung mit einem tetraedrischen $2n+4$ -*nido*-Cluster dar.

- $\text{RbBi} \cdot \text{NH}_3$ [225]
- $[\text{Rb}([2.2.2]\text{crypt})]_2\text{Bi}_2 \cdot 5\text{NH}_3$
- $[\text{K}([2.2.2]\text{crypt})]_2\text{Bi}_2 \cdot \text{NH}_3$
- $[\text{K}([2.2.2]\text{crypt})]_3[(\eta^3\text{-Bi}_3)\text{M}(\text{CO})_3] \cdot 10\text{NH}_3$, $M = \text{Cr}, \text{Mo}$ [192]
- $[\text{K}([2.2.2]\text{crypt})]_3[\text{Bi}_3\text{Cr}_2(\text{CO})_6] \cdot 5\text{NH}_3$
- $[\text{Cs}([2.2.2]\text{crypt})]_2[\text{Bi}_2\text{Fe}_2(\text{CO})_6] \cdot 3\text{NH}_3$

Aus Reduktionen der homo- und heteroleptischen Metallcarbonyle der Chromgruppe konnten Verbindungen mit ein-, zwei- und vierkernigen Carbonylmetallaten isoliert werden. Die $[\text{M}(\text{CO})_5]^{2-}$ -Anionen zeigen in den Verbindungen ohne Chelatliganden eine trigonal bipyramidale Form mit perfekter D_{3h} -Symmetrie. Hingegen liegen in den Verbindungen mit Chelatliganden nur annähernd D_{3h} -symmetrische Anionen beziehungsweise fehlgeordnete Anionen mit stark verzerrter C_{4v} -Symmetrie vor. Die Übergangsmetallatome sind in den zwei- und vierkernigen Komplexen über Hydroxido- oder Amidoliganden verbrückt, wodurch sich eine verzerrt oktaedrische Umgebung ergibt. Die Cr-Spezies zeigt darüber hinaus eine Cuban-Struktur.

Die Verbindungen $[\text{A}_3(\text{NH}_3)_9(\text{NCO})][\text{M}(\text{CO})_5]$ enthalten außerdem ein $[\text{NCO}]^-$ -Anion, welches aus der Reaktion zwischen Alkalimetallamid und Kohlenmonoxid entstanden sein kann.

- $[\text{A}_3(\text{NH}_3)_9(\text{NCO})][\text{M}(\text{CO})_5]$, $M = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$; $A = \text{K}, \text{Rb}$ [306]
- $[\text{A}([2.2.2]\text{crypt})]_2[\text{M}(\text{CO})_5] \cdot 5\text{NH}_3$, $M = \text{Cr}, \text{Mo}$; $A = \text{K}, \text{Rb}$
- $[\text{Cs}([2.2.2]\text{crypt})]_2[\text{Mo}(\text{CO})_5]$ [307]
- $[\text{K}([2.2.2]\text{crypt})]_3[\text{M}_2(\text{CO})_6(\mu_2\text{-OH})_3] \cdot x\text{NH}_3$, $M = \text{Mo}$, $x = 3$; $M = \text{W}$, $x = 4.5$
- $[\text{Cs}([2.2.2]\text{crypt})]_2[\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{NH}_3)(\mu_2\text{-NH}_2)]_2 \cdot 6\text{NH}_3$
- $[\text{K}([2.2.2]\text{crypt})]_4[\text{Cr}_4(\text{CO})_{12}(\mu_3\text{-OH})_4] \cdot 19\text{NH}_3$

Aus vielen Reaktionsansätze konnten homoatomare Polyanionen mit den Motiven E_4^{2-} , E_7^{3-} , E_{11}^{3-} und E_{14}^{4-} für die Elemente des Phosphor, Arsen und Antimon isoliert werden. Des Weiteren wurden einige interessante Nebenprodukte charakterisiert.

- $[\text{K}([18]\text{Krone-6})]_2\text{HE}_7 \cdot 2\text{NH}_3$, $E = \text{P}, \text{As}$
- $[\text{K}_{0.5}([18]\text{Krone-6})]\text{K}_{0.1}\text{Rb}_{0.3}\text{Cs}_{2.1}\text{P}_7 \cdot 7\text{NH}_3$
- $[\text{Rb}([18]\text{Krone-6})]\text{Rb}_2\text{P}_7 \cdot x\text{NH}_3$, $x = 5.5$ und 6

- $[\text{K}([18]\text{Krone-6})]_4\text{P}_{14}\cdot 12\text{NH}_3$
- $[\text{K}([18]\text{Krone-6})]_3\text{As}_{11}\cdot 18\text{NH}_3$
- $[\text{Rb}([2.2.2]\text{crypt})][\text{Rb}([18]\text{Krone-6})]_2\text{As}_{11}$, RT
- $[\text{Cs}([18]\text{Krone-6})]_4\text{As}_{14}\cdot 8\text{NH}_3$
- $[\text{Rb}([18]\text{Krone-6})]_4\text{As}_{14}\cdot \text{C}_{12}\text{H}_{10}\cdot 4\text{NH}_3$
- $[\text{K}([2.2.2]\text{crypt})]_2\text{Sb}_4\cdot \text{NH}_3$
- $[\text{Cs}([2.2.2]\text{crypt})]_2[\text{Cs}(\text{NH}_3)_2]\text{Sb}_7\cdot 3\text{NH}_3$

- $[\text{K}([2.2.2]\text{crypt})]_2[\text{AuPPh}_2]_2\cdot 2\text{NH}_3$
- $[\text{Cs}([2.2.2]\text{crypt})]_2\text{C}_8\text{H}_8$
- $[\text{Cs}([2.2.2]\text{crypt})]_2[\text{Fe}(\text{CO})_3(\eta^3\text{-C}_8\text{H}_8)]_2\cdot 6\text{NH}_3$
- $[\text{K}([2.2.2]\text{crypt})][\text{Cr}(\text{CO})_3(\eta^5\text{-C}_6\text{H}_7)]$

Die Ergebnisse dieser Arbeit zeigen, dass selbst in Themenbereichen, in denen schon viele Verbindungen bekannt sind, beispielsweise die homoatomaren Polyanionen, immer neue gefunden werden können. Der Übertrag von Reaktionen in flüssigem Ammoniak auf ein anderes Temperaturregime, welcher mithilfe von Raumtemperatur-Ampullen realisiert werden kann, sollte zur Erweiterung dieser Forschungsgebiete beitragen. Es hat sich außerdem bestätigt, dass sich die metallische Bismutphase As_5Bi_4 sowohl zur Reduktion von Übergangmetallkomplexen aber auch zur Darstellung von intermetalloiden Clustern eignet. Weitere Umsetzungen mit dieser und ähnlichen Phasen sollten daher unbedingt durchgeführt werden. In Reaktionen zwischen Zintlphasen und reinem Acetylen oder Acetylderivaten entstehen entweder die Additionsprodukte, die 1,2,3-Tripnictolide oder die in dieser Arbeit vorgestellten Verbindungen, in denen Acetylen- oder Ethylenliganden nur noch an ein einzelnes Pentelatom koordinieren. Womöglich stellen diese die letzten Abbauprodukte des Nortricyclan-ähnlichen E_7 -Käfigs dar. Durch die Isolation weiterer Zwischen- oder Endprodukte sollte versucht werden einen besseren Einblick in dieses Reaktionsverhalten zu gewinnen. Zeit-aufgelöste NMR-Untersuchungen könnten womöglich einen Beitrag dazu leisten. Die Chemie der Metallcarbonylkomplexe und deren Reduktionen zu Carbonylmetallaten mittels Alkalimetallen in flüssigem Ammoniak ist seit langer Zeit bekannt und ausgiebig erforscht. Trotzdem ließ sich auch in diesem Bereich erst vor Kurzem das erste Tricarbonylnickelat synthetisieren. Im Rahmen dieser Arbeit konnten, wie weiter oben erwähnt, durch den Einsatz von drei Äquivalenten Alkalimetall neue Chelatligand-freie Carbonylmetallate synthetisiert werden, die ein Cyanat-Molekül enthalten. Dies widerspricht der in der Literatur berichteten Entstehung des Acetylendiolats. Es sollten in weiteren Versuchen

daher folgende Fragen geklärt werden:

- Entstehen diese Cyanat-haltigen Verbindungen auch bei Einsatz von weniger oder mehr Äquivalenten Alkalimetall?
- Können anstelle der Hexacarbonyle auch heteroleptische Carbonylkomplexe der Chromgruppe eingesetzt werden?
- Gelingt der Übertrag dieser Syntheseroute auf Metallcarbonylkomplexe anderer Nebengruppenelemente?
- Entsteht dabei auch das Cyanat-Molekül?
- Kann das Cyanatmolekül auch direkt in der Reaktion zwischen Alkalimetallamid und Kohlenmonoxid in flüssigem Ammoniak dargestellt werden?

Literaturverzeichnis

- [1] A. F. Hollemann, E. Wiberg, N. Wiberg, *Anorganische Chemie - Band 1: Grundlagen und Hauptgruppenelemente*, Berlin: De Gruyter, 103. Auflage, **2016**.
- [2] E. Zintl, *Angew. Chem.* **1939**, *52*, 1–6.
- [3] W. Klemm, *Proc. Chem. Soc. London*, **1958**, 329–341.
- [4] R. Nesper, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2014**, *640*, 2639–2648.
- [5] A. Joannis, *C. R. Hebd. Seances Acad. Sci.* **1891**, *113*, 795.
- [6] F. Laves, *Naturwissenschaften* **1941**, *17*, 244–255.
- [7] E. Zintl, J. Goubeau, W. Dullenkopf, *Z. Physik. Chem.* **1931**, *A154*, 1–46.
- [8] E. Zintl, H. Kaiser, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1933**, *211*, 113–131.
- [9] E. Zintl, A. Härder, *Z. Physik. Chem.* **1931**, *A154*, 47–92.
- [10] E. Zintl, W. Dullenkopf, *Z. Physik. Chem.* **1932**, *B16*, 183–194.
- [11] E. Zintl, W. Dullenkopf, *Z. Physik. Chem.* **1932**, *B16*, 195–205.
- [12] L. G. Perla, A. G. Oliver, S. C. Sevov, *Inorg. Chem.* **2015**, *54*, 872–875.
- [13] F. Gascoin, S. C. Sevov, *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 5177–5181.
- [14] F. Gascoin, S. C. Sevov, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 10251–10252.
- [15] A. Ugrinov, S. C. Sevov, *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 5789–5791.
- [16] T. Hanauer, J. C. Aschenbrenner, N. Korber, *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 6723–6727.
- [17] T. Graßl, U. Friedrich, M. Kaas, N. Korber, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2015**, *641*, 1203–1206.

-
- [18] J. M. Goicoechea, S. C. Sevov, *Organometallics* **2006**, *25*, 4530–4536.
- [19] C. Lorenz, Dissertation, Universität Regensburg, **2019**.
- [20] T. Fässler, S. Scharfe, S. Stegmaier, S. Hoffmann, K. Ruhland, *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 4479–4483.
- [21] C. Lorenz., M. Kaas, N. Korber, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2018**, *644*, 1678–1680.
- [22] A. F. Hollemann, E. Wiberg, N. Wiberg, *Anorganische Chemie - Band 2: Nebengruppenelemente, Lanthanoide, Actinoide, Transactinoide*, Berlin: De Gruyter, 103. Auflage, **2016**.
- [23] R. S. P. Turbervill, J. M. Goicoechea, *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 6100–6102.
- [24] R. S. P. Turbervill, A. R. Jupp, P. S. B. McCullough, D. Ergocmen, J. M. Goicoechea, *Organometallics* **2013**, *32*, 2234–2244.
- [25] T. Graßl, Dissertation, Universität Regensburg, **2016**.
- [26] M. Hamberger, S. Liebig, U. Friedrich, N. Korber, U. Ruschewitz, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 13006–13010.
- [27] U. Cremer, I. Pantenburg, U. Ruschewitz, *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 7716.
- [28] U. Cremer, U. Ruschewitz, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2004**, *630*, 337–343.
- [29] T. Hanauer, Dissertation, Universität Regensburg, **2007**.
- [30] T. Hanauer, N. Korber, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2004**, *630*, 2532–2534.
- [31] H. Behrens, *Angew. Chem.* **1955**, *67*, 521.
- [32] R. Weber, H. Behrens, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1957**, *291*, 122–130.
- [33] H. Behrens, *Adv. Organomet. Chem.* **1980**, *18*, 1.
- [34] C. Knapp, B. Zhou, M. S. Denning, N. H. Rees, J. M. Goicoechea, *Dalton Trans.* **2010**, *39*, 426–436.
- [35] U. S. Friedrich, Dissertation, Universität Regensburg, **2015**.
- [36] M. Qian, A. C. Reber, A. Ugrinov, N. K. Chaki, S. Mandal, H. M. Saavedra, S. N. Khanna, A. Sen, P. S. Weiss, *ACS Nano* **2010**, *4*, 235–240.

-
- [37] L. Hackspill, *Comptes Rendus Hebdomadaires des Seances de l'Academie des Sciences* **1905**, 106–107.
- [38] W. Kockelmann, U. Ruschewitz, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1999**, 625, 1041–1046.
- [39] W. Höhle, V. Manriquez, T. Meyer, H. G. von Schnering, *Z. Kristallogr.* **1983**, 162, 104–106.
- [40] W. Höhle, T. Meyer, C. Mensing, H. G. von Schnering, *Z. Kristallogr.* **1985**, 170, 78–79.
- [41] T. Meyer, W. Höhle, H. G. von Schnering, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1987**, 552, 69–80.
- [42] F. Emmerling, C. Röhr, *Z. Naturforsch.* **2002**, 57 b, 963–975.
- [43] C. Hirschle, C. Röhr, *Z. Kristallogr.* **2000a**, 17, 164.
- [44] F. Emmerling, Dissertation, Albert-Ludwigs-Universität Freiburg, **2003**.
- [45] J. T. Leman, A. R. Barron, *Organometallics* **1989**, 8, 2214.
- [46] M. Barbero, S. Cadamuro, S. Dughera, C. Giaveno, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2006**, 0, 4884.
- [47] G. Brauer, *Handbuch der präparativen anorganischen Chemie in drei Bänden*, Ferdinand Enke Verlag, 2. Auflage, **1978**.
- [48] B. J. Gregory, C. K. Ingold, *J. Chem. Soc.* **1969**, 0, 276–289.
- [49] E. W. Abel, M. A. Bennett, G. Wilkinson, *Proc. Chem. Soc.* **1958**, 0, 152.
- [50] E. W. Abel, M. A. Bennett, R. Burton, G. Wilkinson, *J. Chem. Soc.* **1958**, 0, 4559–4563.
- [51] F. A. Cotton, J. A. McCleverty, J. E. White, *Inorg. Synth.* **1990**, 28, 45.
- [52] E. O. Fischer, W. Hafner, H. O. Stahl, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1955**, 282, 47–62.
- [53] T. S. Piper, G. Wilkinson, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1956**, 3, 104.
- [54] Agilent Technologies UK Ltd., *CrysAlisPro Software, versch. Versionen*, **2011**, 16., oxford, UK.

- [55] O. V. Dolomanov, L. J. Bourhis, R. J. Gildea, J. A. K. Howard, H. Puschmann, *J. Appl. Cryst.* **2009**, *42*, 339–341.
- [56] G. M. Sheldrick, *Acta Cryst.* **2015**, *A71*, 3–8.
- [57] G. M. Sheldrick, *Acta Cryst.* **2015**, *C71*, 3–8.
- [58] Y. L. Page, *J. Appl. Crystallogr.* **1987**, *20*, 264–269.
- [59] Y. L. Page, *J. Appl. Crystallogr.* **1988**, *21*, 983–984.
- [60] A. L. Spek, *PLATON - A Multipurpose Crystallographic Tool*, **2005**, utrecht University (NL).
- [61] K. Brandenburg, *Diamond, versch. Versionen*, **2011**, crystal Impact GbR, Bonn, Germany.
- [62] T. Kottke, D. Stalke, *J. Appl. Crystallogr.* **1993**, *26*, 615–619.
- [63] TURBOMOLE GmbH, *Turbomole*, **2010**, a development of University of Karlsruhe and Forschungszentrum Karlsruhe GmbH, 1989-2007, TURBOMOLE GmbH, seit 2007.
- [64] F. Weigend, R. Ahlrichs, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2005**, *7*, 3297.
- [65] F. Weigend, M. Häser, H. Patzelt, R. Ahlrichs, *Chem. Phys. Lett.* **1998**, *294*, 143.
- [66] B. Metz, H. Stoll, M. Dolg, *J. Chem. Phys.* **2000**, *113*, 2563.
- [67] S. F. Boys, *Rev. Mod. Phys.* **1960**, *32*, 296.
- [68] J. M. Foster, S. F. Boys, *Rev. Mod. Phys.* **1960**, *32*, 300.
- [69] P. O. Löwdin, J. C. Slater, *Quantum Theory of Atom, Molecule and the Solid State*, Academic Press, **1966**.
- [70] A. Savin, A. D. Becke, J. Flad, R. Nesper, H. Preuss, H. G. von Schnering, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 409–412.
- [71] T. F. Fässler, A. Savin, *Chem. unserer Zeit* **1997**, *31*, 110–120.
- [72] A. Savin, R. Nesper, S. Wengert, T. F. Fässler, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 1892–1918.

- [73] B. Silvi, A. Savin, *Nat.* **1994**, *371*, 683–686.
- [74] S. Noury, X. Krokidis, F. Fuster, B. Silvi, *Comp. Chem.* **1999**, *23*, 597–604.
- [75] A. D. Becke., K. E. Edgecombe, *J. Chem. Phys.* **1990**, *92*, 5397–5403.
- [76] A. Savin, B. Silvi, F. Coionna, *Can. J. Chem.* **1996**, *74*, 1088–1096.
- [77] M. Kohout, *DGrid, version 4.6* **2011**.
- [78] E. H. K. Boyd, L. Laaksonen, *gOpenMol, Version 3.00* .
- [79] S. Portmann, H. P. Lüthi, *Chimia* **2000**, *54*, 766–770.
- [80] A. Ugrinov, S. C. Sevov, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 14059–14064.
- [81] M. W. Hull, A. Ugrinov, I. Petrov, S. C. Sevov, *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 2704–2708.
- [82] M. W. Hull, S. C. Sevov, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 6815–6818.
- [83] M. W. Hull, S. C. Sevov, *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 10953–10955.
- [84] D. J. Chapman, S. C. Sevov, *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 6009–6013.
- [85] M. W. Hull, S. C. Sevov, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 9026–9037.
- [86] T. Grassl, M. Hamberger, N. Korber, *Acta Cryst.* **2012**, *E68*, o2933.
- [87] M. H. Moissan, *C. R. Acad. Sci.* **1898**, *126*, 302.
- [88] M. H. Moissan, *C. R. Acad. Sci.* **1898**, *127*, 911.
- [89] M. H. Moissan, *C. R. Acad. Sci.* **1903**, *136*, 1217–1222.
- [90] T. H. Vaughn, G. F. Hennion, R. R. Vogt, J. A. Nieuwland, *J. Org. Chem.* **1937**, *2*, 1–22.
- [91] M. v. Stackelberg, *Z. Physik. Chem.* **1930**, *B9*, 437.
- [92] H. Föppl, *Angew. Chem.* **1958**, *70*, 401.
- [93] E. Weiss, H. Plass, *Chem. Ber.* **1968**, *101*, 2947–2955.
- [94] M. Atoji, *J. Chem. Phys.* **1972**, *56*, 4947–4951.

-
- [95] S. Hemmersbach, B. Zibrowius, U. Ruschewitz, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1999**, 625, 1440–1446.
- [96] W. Kockelmann, P. Müller, U. Ruschewitz, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2001**, 627, 513–522.
- [97] H. Moissan, *C. R. Acad. Sci.* **1896**, 362.
- [98] J. Riethmann, A. Perret, *Helv. Chim. Acta* **1943**, 26, 740.
- [99] R. Juza, V. Wehle, *Naturwissenschaften* **1965**, 52, 537.
- [100] R. Juza, V. Wehle, H.-U. Schuster, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1967**, 352, 252.
- [101] R. Pöttgen, U. Ruschewitz, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1999**, 625, 1599–1603.
- [102] S. Liebig, M. Paulus, C. Sternemann, U. Ruschewitz, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2013**, 639, 2804–2808.
- [103] S. Hemmersbach, B. Zibrowius, W. Kockelmann, U. Ruschewitz, *Chem. Eur. J.* **2001**, 7, 1952–1958.
- [104] M. Weiß, U. Ruschewitz, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1997**, 623, 1208–1210.
- [105] U. Ruschewitz, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2001**, 627, 1231–1235.
- [106] U. Cremer, W. Kockelmann, M. Bertmer, U. Ruschewitz, *Solid state sciences* **2002**, 4, 247–253.
- [107] W. Kockelmann, U. Ruschewitz, *Angew. Chem.* **1999**, 111, 3697–3700.
- [108] W. Kockelmann, U. Ruschewitz, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38, 3492–3495.
- [109] J. Offermanns, U. Ruschewitz, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2000**, 626, 649–654.
- [110] H. Schindel, R. Nast, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1963**, 326, 201–208.
- [111] R. Müller, R. Nast, *Chem. Ber.* **1958**, 91, 2861–2865.
- [112] C. Richers, R. Nast, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1963**, 319, 320–326.
- [113] R. Nast, *Angew. Chem.* **1960**, 72, 26–31.
- [114] U. Ruschewitz, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2006**, 632, 705–719.

-
- [115] M. Hamberger, Dissertation, Universität Regensburg, **2013**.
- [116] S. T. Liddle, K. Izod, *Organometallics* **2004**, *23*, 5550–5559.
- [117] C. Suchentrunk, N. Korber, *Inorg. Chim. Acta* **2006**, *359*, 267–272.
- [118] H. Hope, M. M. Olmstead, P. P. Power, X. Xu, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 819–821.
- [119] S. Gärtner, N. Korber, *Acta Cryst. E* **2011**, *67*, m613–m614.
- [120] K. Hoffmann, E. Weiss, *J. Organomet. Chem.* **1973**, *50*, 25–31.
- [121] A. J. Edwards, A. Fallaize, P. R. Raithby, M.-A. Rennie, A. Steiner, K. L. Verhorevoort, D. S. Wright, *J. Chem. Soc.* **1996**, *1*, 133–137.
- [122] B. Metz, R. Weiss, *Acta Cryst.* **1973**, *B29*, 388–395.
- [123] Z. Dong, J. D. Corbett, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 3429–3435.
- [124] Z.-C. Dong, J. D. Corbett, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 3107–3112.
- [125] M. Ruck, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1998**, *624*, 521.
- [126] M. Ruck, S. Hampel, *Polyhedron* **2002**, *21*, 651.
- [127] M. Ruck, S. Hampel, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2006**, *632*, 1150–1156.
- [128] P. A. Edwards, J. D. Corbett, *J.C.S. Chem. Comm.* **1975**, *24*, 984–985.
- [129] P. A. Edwards, J. D. Corbett, *Inorg. Chem.* **1977**, *16*, 903–907.
- [130] M. Somer, W. Carrillo-Cabrera, E.-M. Peters, K. Peters, M. Kaupp, H. G. von Schnering, *Z. anorg. allg. Chem.* **1999**, *625*, 37–42.
- [131] J. Campbell, G. J. Schrobilgen, *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 4078–4081.
- [132] J. M. Goicoechea, S. C. Sevov, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 6860–6861.
- [133] C. Suchentrunk, N. Korber, *New J. Chem.* **2006**, *30*, 1737–1739.
- [134] S. Joseph, C. Suchentrunk, N. Korber, *Z. Naturforsch.* **2010**, *65b*, 1059–1065.
- [135] C. Lorenz, F. Hastreiter, J. Hioe, N. Lokesh, S. Gärtner, N. Korber, R. M. Gschwind, *Angew. Chem.* **2018**, *130*, 13138–13142.

- [136] B. Zhou, M. S. Denning, T. A. D. Chapman, J. M. Goicoechea, *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 2899–2907.
- [137] B. Zhou, M. S. Denning, C. Jones, J. M. Goicoechea, *Dalton Trans.* **2009**, 1571–1578.
- [138] F. Lips, I. Schellenberg, R. Pöttgen, S. Dehnen, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 12968–12973.
- [139] N. Lichtenberger, W. Massa, S. Dehnen, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, *58*, 3222–3226.
- [140] R. C. Haushalter, B. W. Eichhorn, A. L. Rheingold, S. J. Geib, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1988**, 1027–1026.
- [141] C. M. Knapp, J. S. Large, N. H. Rees, J. M. Goicoechea, *Dalton Trans.* **2011**, *40*, 735–745.
- [142] S. Mandal, A. C. Reber, M. Qian, R. Liu, H. M. Saavedra, S. Sen, P. S. Weiss, S. N. Khanna, A. Sen, *Dalton Trans.* **2012**, *41*, 12365–12377.
- [143] H. He, C. Tyson, S. Bobev, *Crystals* **2011**, *1*, 87–98.
- [144] C. Mujica, D. Weber, H.-G. von Schnering, *Z. Naturforsch.* **1986**, *41b*, 991–999.
- [145] S. Mandal, A. C. Reber, M. Qian, R. Liu, H. M. Saavedra, S. Sen, P. S. Weiss, S. N. Khanna, A. Sen, *Dalton Trans.* **2012**, *41*, 5421–5728.
- [146] C. M. Knapp, C. S. Jackson, J. S. Large, A. L. Thompson, J. M. Goicoechea, *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 4021–4028.
- [147] T. Hanauer, M. Grothe, M. Reil, N. Korber, *Helv. Chim. Acta* **2005**, *88*, 950–961.
- [148] B. Paul, C. Näther, B. Walfort, K. M. Fromm, B. Zimmermann, H. Lang, C. Janiak, *CrystEngComm* **2004**, *6*, 293–295.
- [149] F. Mutzbauer, N. Korber, *Acta Cryst. E* **2011**, *67*, m1551.
- [150] B. Weinert, A. R. Eulenstein, R. Ababei, S. Dehnen, *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 4792–4797.
- [151] F. Lips, S. Dehnen, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 6435–6438.

-
- [152] U. Friedrich, M. Neumeier, C. Koch, N. Korber, *Chem. Commun.* **2012**, 48, 10544–10546.
- [153] J. M. Goicoechea, S. C. Sevov, *Angew. Chem.* **2006**, 118, 5271–5274.
- [154] D. G. Adolphson, J. D. Corbett, D. J. Merryman, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, 98, 7234–7239.
- [155] F. Kraus, N. Korber, *Chem. Eur. J.* **2005**, 11, 5945–5959.
- [156] N. Korber, H. G. von Schnering, *Chem. Ber.* **1996**, 129, 155–159.
- [157] B. Werner, B. Neumüller, *Organometallics* **1996**, 15, 4258–4263.
- [158] A. Dashti-Mommertz, B. Neumüller, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1999**, 625, 954–960.
- [159] R. L. Wells, A. T. McPhail, L. J. Jones, M. F. Self, *Polyhedron* **1993**, 12, 141–147.
- [160] F. Kraus, J. C. Aschenbrenner, T. Klamroth, N. Korber, *Inorg. Chem.* **2009**, 48, 1911–1919.
- [161] T. Hanauer, N. Korber, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2006**, 632, 1135–1140.
- [162] M. Kaas, N. Korber, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2017**, 643, 1331–1334.
- [163] J. D. Corbett, *Inorg. Chem.* **1967**, 7, 198.
- [164] B. Krebs, M. Mummert, C. Brendel, *J. Less-Common Met.* **1986**, 116, 159.
- [165] S. Ulvenlund, K. Stahl, L. Bengtsson-Kloo, *Inorg. Chem.* **1996**, 35, 223.
- [166] B. Krebs, M. Hucke, C. J. Brendel, *Angew. Chem.* **1982**, 94, 453.
- [167] B. Krebs, M. Hucke, C. J. Brendel, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1982**, 21, 445.
- [168] M. Lindsjö, A. Fischer, L. Kloo, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2005**, 670.
- [169] A. Hershaft, J. D. Corbett, *Inorg. Chem.* **1963**, 2, 979.
- [170] R. Friedman, J. D. Corbett, *Inorg. Chim. Acta* **1973**, 7, 525.
- [171] R. M. Friedman, J. D. Corbett, *Inorg. Chem.* **1973**, 12, 1134–1139.
- [172] H. von Benda, A. Simon, W. Bauhofer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1987**, 438, 53.

- [173] A. N. Kuznetsov, A. V. Shevel'kov, S. I. Troyanov, B. A. Popovkin, *Russ. J. Inorg. Chem.* **1996**, *41*, 920.
- [174] J. Beck, C. J. Brendel, L. Bengtsson-Kloo, B. Krebs, M. Mummert, A. Stankowski, S. Ulvenlund, *Chem. Ber.* **1996**, *129*, 1219.
- [175] A. N. Kuznetsov, A. V. Shevel'kov, B. A. Popovkin, *Russ. J. Coord. Chem.* **1998**, *24*, 861.
- [176] V. Dubenskyy, M. Ruck, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2003**, *629*, 375.
- [177] J. Beck, T. Hilbert, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2004**, 2019.
- [178] S. Hampel, P. Schmidt, M. Ruck, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2005**, *631*, 272.
- [179] A. J. Bradley, A. H. Jay, *J. Iron and Steel Inst.* **1932**, *125*, 339–357.
- [180] O. Olofsson, *Acta Chem. Scand.* **1972**, *26*, 2777–2787.
- [181] F. Emmerling, C. Hirschle, C. Röhr, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2002**, *628*, 559–563.
- [182] F. Emmerling, N. Längin, D. Petri, M. Kroeker, C. Röhr, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2004**, *630*, 171–178.
- [183] L. Xu, S. Bobev, J. El-Bahraoui, S. C. Sevov, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 1838–1839.
- [184] C. B. Benda, T. F. Fässler, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2014**, *640*, 40–45.
- [185] A. N. Kuznetsov, T. F. Fässler, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2002**, *628*, 2537–2541.
- [186] A. Cisar, J. D. Corbett, *Inorg. Chem.* **1977**, *16*, 2482–2487.
- [187] J. Donohue, *The Structures of the Elements*, Robert E. Krieger Publishing Company, **1982**.
- [188] N. Tokitoh, Y. Arai, R. Okazaki, S. Nagase, *Science* **1997**, *277*, 79–80.
- [189] B. Twamley, C. D. Sofield, M. M. Olmstead, P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 3357–3367.
- [190] K. H. Whitmire, T. A. Albright, S.-K. Kang, M. R. Churchill, J. C. Fettingier, *Inorg. Chem.* **1986**, *25*, 2799–2805.

-
- [191] L. G. Perla, S. C. Sevov, *Inorg. Chem.* **2015**, *54*, 8401–8405.
- [192] M. Kaas, N. Korber, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2019**, *645*, 146–148.
- [193] L. Xu, A. Ugrinov, S. C. Sevov, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 4091–4092.
- [194] K. Wojcik, T. Rüffer, H. Lang, A. A. Auer, M. Mehring, *J. Organomet. Chem.* **2011**, *696*, 1647–1651.
- [195] N. Lichtenberger, N. Spang, A. Eichhöfer, S. Dehnen, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 13253–13258.
- [196] N. Lichtenberger, R. J. Wilson, A. R. Eulenstein, W. Massa, R. Clerac, F. Weigend, S. Dehnen, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 9033–9036.
- [197] J. M. Goicoechea, M. W. Hull, S. C. Sevov, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 7885–7893.
- [198] J. R. Eveland, J.-Y. Saillard, K. H. Whitmire, *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 4387–4396.
- [199] M. Rowen, J. C. Fettingier, K. H. Whitmire, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 1056–1057.
- [200] L. Balazs, H. J. Breunig, E. Lork, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2004**, *630*, 1937–1940.
- [201] K. H. Whitmire, K. S. Raghuveer, *J Am Chem Soc* **1986**, *108*, 2778–2780.
- [202] J. R. Eveland, J.-Y. Saillard, K. H. Whitmire, *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 330–334.
- [203] K. Y. Monakhov, C. Gourlaouen, T. Zessin, G. Linti, *Inorg. Chem.* **2013**, *52*, 6782–6784.
- [204] F. Steden, P. Schmidt, B. Wahl, A. Isaeva, M. Ruck, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2008**, *634*, 69–76.
- [205] M. F. Groh, A. Isaeva, M. Ruck, *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 10886–10891.
- [206] B. Wahl, L. Kloo, M. Ruck, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 3932–3935.
- [207] M. Ruck, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2000**, *626*, 14–22.
- [208] S. Umbarkar, P. Sekar, M. Scheer, *Dalton Trans.* **2000**, 1135–1137.
- [209] M. F. Bailey, L. F. Dahl, *Inorg. Chem.* **1965**, *4*, 1314–1319.

- [210] J. D. Dunitz, P. Pauling, *Helv. Chim. Acta* **1960**, *43*, 2188–2197.
- [211] O. J. Scherer, H. Sitzmann, G. Wolmershäuser, *Angew. Chem., Int. Ed.* **1985**, *24*, 351–353.
- [212] O. Scherer, W. Wiedemann, G. Wolmershäuser, *Chem. Ber.* **1990**, *123*, 3–6.
- [213] O. J. Scherer, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 1137–1155.
- [214] O. J. Scherer, J. Schwalb, H. Sitzmann, *Inorg. Synth.* **1990**, *27*, 224–227.
- [215] O. Scherer, H. Sitzmann, G. Wolmershäuser, *Acta Cryst.* **1985**, *C41*, 1761–1763.
- [216] W. Chen, R. C. S. Wong, L.-Y. Goh, *Acta Cryst.* **1994**, *C50*, 998–1000.
- [217] B. P. Johnson, M. Schiffer, M. Scheer, *Organometallics* **2000**, *19*, 3404–3409.
- [218] H. J. Breunig, R. Rösler, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1997**, *36*, 2819–2821.
- [219] H. J. Breunig, R. Rösler, E. Lork, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 3175–3177.
- [220] L. Balazs, H. J. Breunig, E. Lork, C. Silvestru, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2003**, 1361–1365.
- [221] M. D. Lind, S. Geller, *Chem. Phys.* **1969**, *51*, 348–353.
- [222] P. Cherin, P. Unger, *Inorg. Chem.* **1967**, *6*, 1589–1591.
- [223] P. Cherin, P. Unger, *Acta Cryst.* **1967**, *23*, 670–671.
- [224] M. Müller, H. Vahrenkamp, *J. Organomet. Chem.* **1983**, 95–104.
- [225] M. Kaas, N. Korber, *[Bi⁻] strands from solution: Synthesis and Characterization of the Ammoniates KBi · NH₃ and RbBi · NH₃*, in Bearbeitung.
- [226] J. E. Ellis, *Organometallics* **2003**, *22*, 3322–3338.
- [227] C. Langer, F. Quincke, L. Mond, *J. Chem. Soc.* **1890**, *57*, 749–753.
- [228] C. Langer, F. Quincke, L. Mond, *J. Organomet. Chem.* **1990**, *383*, 1.
- [229] C. Langer, L. Mond, *J. Chem. Soc.* **1891**, *59*, 1090–1093.
- [230] M. Berthelot, *C. R. Acad. Sci. Paris* **1891**, *112*, 1343.
- [231] J. S. Anderson, *Nature* **1932**, *130*, 1002.

-
- [232] L. O. Brockway, P. C. Cross, *J. Chem. Phys.* **1935**, *3*, 328–833.
- [233] R. V. G. Ewens, M. W. Lister, *Trans. Faraday Soc.* **1939**, *35*, 681–691.
- [234] W. Hieber, *Adv. Organomet. Chem.* **1970**, *8*, 1–28.
- [235] G. Braun, W. Beck, W. Hieber, *Angew. Chem.* **1960**, *72*, 795–801.
- [236] R. L. Mond, *J. Soc. chem. Ind.* **1930**, *49*, 271–278.
- [237] F. Mühlbauer, E. A. Ehmann, W. Hieber, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1932**, *65*, 1090–1101.
- [238] J. P. Kenny, R. B. King, H. F. Schaefer, *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 900–911.
- [239] J. Dewar, H. O. Jones, *Proc. R. Soc.* **1905**, *76A*, 558.
- [240] H. J. Emeleus, J. S. Anderson, *Modern Aspects of Inorganic Chemistry*, Princeton, N. J.: Van Nostrand, 3. Auflage, **1960**.
- [241] E. J. Cuy, H. Freundlich, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1923**, *56*, 2264.
- [242] W. Malchow, H. Freundlich, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1924**, *141*, 317.
- [243] F. Leutert, W. Hieber, *Naturwissenschaften* **1931**, *19*, 360.
- [244] F. Leutert, W. Hieber, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1931**, *64*, 2832.
- [245] F. Mühlbauer, E. A. Ehmann, W. Hieber, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1932**, *65*, 1090.
- [246] W. Hieber, *Z. Elektrochem.* **1934**, *40*, 158.
- [247] W. Hieber, *FIAT Review of German Science 1939-1946. Inorganic Chemistry Part II*, Office of Military Government for Germany Field Information Agencies Technical: Wiesbaden, Germany, **1948**.
- [248] H. Behrens, *Angew. Chem.* **1949**, *61*, 444.
- [249] H. Behrens, *Z. Naturforsch.* **1952**, *7b*, 321–322.
- [250] R. Weber, H. Behrens, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1955**, *281*, 190–198.
- [251] G. Wagner, W. Hieber, *Z. Naturforsch.* **1957**, *12B*, 478–479.

- [252] R. Ercoli, F. Calderazzo, A. Alberola, *J. Am. Chem. Soc.* **1960**, *82*, 2966–2967.
- [253] K.-M. Chi, S. R. Frerichs, S. B. Philson, J. E. Ellis, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1987**, *26*, 1190–1191.
- [254] H. B. Chin, R. Bau, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 2434–2439.
- [255] R. G. Teller, R. G. Finke, J. P. Collman, H. B. Chin, R. Bau, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 1104–1111.
- [256] K.-M. Chi, J. E. Ellis, *J Am Chem Soc* **1990**, *112*, 6022–6025.
- [257] O. Härtl, Dissertation, Universität Regensburg, **2012**.
- [258] E. Weiss, W. Büchner, *Helv. Chim. Acta* **1963**, *46*, 1121–1127.
- [259] W. Büchner, *Helv. Chim. Acta* **1963**, *46*, 2111–2120.
- [260] E. Weiss, W. Büchner, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1964**, *330*, 251–258.
- [261] W. Büchner, *Helv. Chim. Acta* **1965**, *48*, 1229–1236.
- [262] S. G. Hentges, D. G. Kalina, G. P. Hagen, J. E. Ellis, *J. Organomet. Chem.* **1975**, *97*, 79.
- [263] J. M. Maher, R. P. Beatty, N. J. Cooper, *Organometallics* **1982**, *1*, 215–217.
- [264] J. Zhai, L. Xu, *Acta Cryst.* **2011**, *C67*, 202–204.
- [265] J. M. Maher, R. P. Beatty, N. J. Cooper, *Organometallics* **1985**, *4*, 1354–1361.
- [266] R. A. Faltynek, S. G. Hentges, J. E. Ellis, *J. Organomet. Chem.* **1976**, *120*, 389.
- [267] R. A. Faltynek, J. E. Ellis, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1975**, *0*, 966–967.
- [268] R. A. Faltynek, J. E. Ellis, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 1801–1808.
- [269] P. T. Barger, M. L. Winzenburg, J. E. Ellis, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1977**, *0*, 686–687.
- [270] M. C. Palazzotto, J. E. Ellis, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 8264.
- [271] G. F. P. Warnock, J. Sprague, K. L. Fjare, J. E. Ellis, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 672–674.

- [272] C. P. Parnell, G. P. Hagen, J. E. Ellis, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 3605–3607.
- [273] H. Borrmann, A. M. Pirani, G. J. Schrobilgen, *Acta Cryst.* **1997**, *C53*, 19–22.
- [274] S. Vigoureux, E. O. Fischer, *Chem. Ber.* **1958**, *91*, 2205–2212.
- [275] P. Chaudhuri, B. Nuber, J. Weiss, K. Wieghardt, *Inorg. Chem.* **1982**, *21*, 3086–3090.
- [276] M. Guttman, D. Ventur, K. Wieghardt, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1985**, *527*, 33–44.
- [277] H. Bengaard, J. Glerup, A. Gumm, S. Larsen, P. Andersen, *Acta Chem. Scand.* **1998**, *52*, 1313–1321.
- [278] C. Borgmann, L. Zsolnai, K. Heinze, C. Limberg, *Z. Naturforsch. B* **1999**, *54*, 473–481.
- [279] K. M. Sanchez, J. H. Reibenspies, D. J. Darensbourg, *Inorg. Chem.* **1988**, *27*, 3269–3270.
- [280] M. B. Cohen, B. M. Foxman, T. J. McNeese, *Organometallics* **1984**, *3*, 552–556.
- [281] T. E. Mueller, D. A. Wierda, D. J. Darensbourg, T. J. Delord, T. J. McNeese, *Inorg. Chem.* **1985**, *24*, 3465–3468.
- [282] T. A. Bazhenova, M. S. Ioffe, L. M. Kachapina, R. M. Lobkovskaya, R. P. Shibaeva, A. E. Shilov, A. K. Shilova, *Zh. Strukt. Khim.* **1978**, *19*, 1047–1062.
- [283] A. Beyerholm, M. Brorson, M. Minelli, L. K. Skov, *Inorg. Chem.* **1992**, *31*, 3672–3675.
- [284] S. K. Yeh, G. H. Lee, Y. Wang, J. T. Lin, *J. Organomet. Chem.* **1989**, *361*, 89–99.
- [285] K. K. Klausmeyer, J. D. Draper, J. A. Chojnacki, J. H. Reibenspies, D. J. Darensbourg, *Inorg. Chim. Acta* **1998**, *270*, 405–413.
- [286] A. Whitaker, J. W. Jeffery, *Acta Cryst.* **1967**, *23*, 977–984.
- [287] T. C. W. Mak, *Z. Kristallogr.* **1984**, *166*, 277–282.
- [288] F. Heinemann, H. Schmidt, K. Peters, D. Thiery, *Z. Kristallogr.* **1992**, *198*, 123–124.

- [289] P. Amo-Ochoa, R. Jimenez-Aparicio, J. Perles, M. R. Torres, M. Gennari, F. Zamora, *Cryst. Growth Des.* **2013**, *13*, 4977–4985.
- [290] G. Mezei, M. Rivera-Carrillo, R. G. Raptis, *Inorg. Chim. Acta* **2004**, *357*, 3721–3732.
- [291] M. Bassiere, *Compt. rend.* **1938**, *206*, 1309–1311.
- [292] T. C. Waddington, *J. Chem. Soc.* **1959**, 2499–2502.
- [293] H. Nambu, M. Ichikawa, T. Gustafsson, I. Olovsson, *J. Phys. Chem. Solids* **2003**, *64*, 2269–2272.
- [294] O. Reckeweg, A. Schulz, B. Leonard, F. J. DiSalvo, *Z. Naturforsch. B Chem. Sci.* **2010**, *65*, 528–532.
- [295] E. Hennings, H. Schmidt, W. Voigt, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2011**, *637*, 1199–1202.
- [296] F. Kraus, N. Korber, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2005**, *631*, 1032–1034.
- [297] E. L. Muettertides, L. J. Guggenberger, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96*, 1748–1756.
- [298] R. Seidel, B. Schnautz, G. Henkel, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 1836–1839.
- [299] C. Bueno, M. R. Churchill, *Inorg. Chem.* **1981**, *20*, 2197–2202.
- [300] R. A. Adrian, M. M. Yaklin, K. K. Klausmeyer, *Organometallics* **2004**, *23*, 1352–1358.
- [301] R. P. L. Burchell, P. Sirsch, A. Decken, G. S. McGrady, *Dalton Trans.* **2009**, 5851–5857.
- [302] G.-S. Kim, C. W. DeKock, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1989**, 1166–1168.
- [303] J. Szklarzewicz, D. Matoga, K. Lewinski, *Inorg. Chim. Acta* **2007**, *360*, 2002–2008.
- [304] J. A. Kopec, S. Shekar, S. N. Brown, *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 1239–1250.
- [305] P. Schollhammer, F. Y. Petillon, S. Poder-Guillou, J. Y. Saillard, J. Talarmina, K. W. Muir, *Chem. Commun.* **1996**, 2633–2634.
- [306] M. Kaas, T. Hoellen, N. Korber, *Z. Anorg. Allg. Chem., eingereicht* **2019**.

-
- [307] M. Kaas, N. Korber, *IUCr, eingereicht* **2019**.
- [308] H. Behrens, E. Ruyter, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1967**, *349*, 258–268.
- [309] N. Korber, *Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements* **1997**, *124*, 339–346.
- [310] S. C. Critchlow, J. D. Corbett, *Inorg. Chem.* **1984**, *23*, 770–774.
- [311] M. Reil, N. Korber, *Chem. Commun.* **2002**, 84–85.
- [312] F. Kraus, J. C. Aschenbrenner, N. Korber, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 4030–4033.
- [313] S. Joseph, Dissertation, Universität Regensburg, **2010**.
- [314] F. Kraus, Dissertation, Universität Regensburg, **2005**.
- [315] M. Reil, Dissertation, Universität Regensburg, **2003**.
- [316] T. Hanauer, F. Kraus, M. Reil, N. Korber, *Monatsh. Chem.* **2006**, *137*, 147–156.
- [317] J. C. Aschenbrenner, Dissertation, Universität Regensburg, **2003**.
- [318] J. C. Aschenbrenner, N. Korber, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2004**, *630*, 31–32.
- [319] K. Pfisterer, Dissertation, Universität Regensburg, **2002**.
- [320] A. Fleischmann, Dissertation, Universität Regensburg, **2002**.
- [321] K. Pfisterer, Diplomarbeit, Universität Regensburg, **1999**.
- [322] M. Meier, V. Faupel, N. Korber, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2014**, *640*, 2659–2662.
- [323] J. Daniels, N. Korber, *Helv. Chim. Acta* **1996**, *79*, 2083–2087.
- [324] M. Hamberger, Diplomarbeit, Universität Regensburg, **2008**.
- [325] M. Grothe, Diplomarbeit, Universität Regensburg, **1997**.
- [326] F. Mutzbauer, Dissertation, Universität Regensburg, **2012**.
- [327] K. Wiesler, Dissertation, Universität Regensburg, **2007**.
- [328] J. Daniels, N. Korber, *Z. Anorg. Allg. Chemie* **1996**, *622*, 1833.

- [329] A. Fleischmann, Diplomarbeit, Universität Regensburg, **1999**.
- [330] F. Richter, N. Korber, *Chem. Commun.* **1996**, 2023.
- [331] J. C. Aschenbrenner, Diplomarbeit, Universität Regensburg, **2000**.
- [332] J. Daniels, N. Korber, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1999**, 625, 189–191.
- [333] F. Richter, N. Korber, *gefunden in der Datenbank des Arbeitskreis Korber*.
- [334] C. Hirschle, C. Röhr, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2000**, 626, 1992–1998.
- [335] D. S. Weinberger, M. Melaimi, C. E. Moore, A. L. Rheingold, G. Frenking, P. Jera-
bek, G. Bertrand, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, 52, 8964–8967.
- [336] D. M. P. Mingos, *Pure & Appl. Chem.* **1980**, 52, 705–712.
- [337] S. P. C. Dunstan, P. C. Healy, A. N. Sobolev, E. R. Tiekink, A. H. White, M. L.
Williams, *J. Mol. Struct.* **2014**, 1072, 253–259.
- [338] B. Zhou, J. M. Goicoechea, *Chemistry-A European Journal* **2010**, 16, 11145–
11150.
- [339] C. G. Kreiter, T. Hellmann, *Journal of Organometallic Chemistry* **1991**, 405,
C6–C10.
- [340] J. Bao, S. J. Geib, N. J. Cooper, *Journal of Organometallic Chemistry* **2001**,
631, 188–192.

Verzeichnis der Verbindungen

- 1 $[\text{Rb}([18]\text{Krone-6})]_2[\text{As}_3\text{C}_2\text{H}(\text{Ph})]$
- 2 $[\text{K}([18]\text{Krone-6})][(\text{PhHC}=\text{CH})\text{P}(\text{HC}=\text{CHPh})_{0.5}(\text{C}\equiv\text{CPh})_{0.5}]\cdot 2\text{NH}_3$
- 3 $[\text{K}([18]\text{Krone-6})][(\text{F}_3\text{C}-\text{PhHC}=\text{CH})\text{As}(\text{C}\equiv\text{CPh}-\text{CF}_3)]\cdot 3\text{NH}_3$
- 4 $[\text{Cs}([18]\text{Krone-6})]_2[\text{Zn}(\text{C}_2\text{H})_4]\cdot 8\text{NH}_3$
- 5 $\text{Rb}_3[\text{Rb}([18]\text{Krone-6})][\text{Cd}(\text{C}_2\text{H})_4]_2\cdot 2[18]\text{Krone-6}\cdot 4\text{NH}_3$
- 6 $[\text{Cs}([2.2.2]\text{crypt})][\text{InPh}_3(\text{C}_2\text{H})]$
- 7 $[\text{Cs}([18]\text{Krone-6})]_2\text{Ge}_5\cdot 2\text{NH}_3$
- 8 $[\text{K}_{0.2}\text{Rb}_{0.8}([18]\text{Krone-6})]_2\text{Ge}_5\cdot 1.9\text{NH}_3$
- 9 $[\text{Rb}([18]\text{Krone-6})]_3[\text{As}_{15}\text{Zn}]\cdot 4\text{NH}_3$
- 10 $[\text{Rb}([2.2.2]\text{crypt})]_4[\text{Sb}_{14}\text{Zn}]\cdot 8\text{NH}_3$
- 11 $[\text{Na}([2.2.2]\text{crypt})]_3[\text{Bi}_6\text{Sn}(\text{ZnPh})]\cdot \text{NH}_3$
- 12 $[\text{Rb}([18]\text{Krone-6})]_2[\text{Rb}(\text{NH}_3)][\text{P}_7(\text{InPh}_3)_2]\cdot 5\text{NH}_3$
- 13 $[\text{Rb}([18]\text{Krone-6})]_2[\text{As}_7(\text{InPh}_2)]\cdot 4\text{NH}_3$
- 14 $[\text{Cs}([18]\text{Krone-6})]_3[\text{P}_7(\text{CdPh}_2)]\cdot \text{C}_6\text{H}_6\cdot 3\text{NH}_3$
- 15 $[\text{Rb}([18]\text{Krone-6})]_3[\text{As}_7(\text{ZnPh}_2)]\cdot 12\text{NH}_3$
- 16 $[\text{K}([18]\text{Krone-6})]_4[\text{P}_{14}\text{Au}_2]\cdot 12\text{NH}_3$
- 17 $[\text{K}([18]\text{Krone-6})]_4[\text{As}_{14}\text{Au}_2]\cdot 12\text{NH}_3$
- 18 $\text{RbBi}\cdot \text{NH}_3$
- 19 $[\text{Rb}([2.2.2]\text{crypt})]_2\text{Bi}_2\cdot 5\text{NH}_3$
- 20 $[\text{K}([2.2.2]\text{crypt})]_2\text{Bi}_2\cdot \text{NH}_3$
- 21 $[\text{K}([2.2.2]\text{crypt})]_3[(\eta^3\text{-Bi}_3)\text{Cr}(\text{CO})_3]\cdot 10\text{NH}_3$
- 22 $[\text{K}([2.2.2]\text{crypt})]_3[(\eta^3\text{-Bi}_3)\text{Mo}(\text{CO})_3]\cdot 10\text{NH}_3$
- 23 $[\text{K}([2.2.2]\text{crypt})]_3[\text{Bi}_3\text{Cr}_2(\text{CO})_6]\cdot 5\text{NH}_3$
- 24 $[\text{Cs}([2.2.2]\text{crypt})]_2[\text{Bi}_2\text{Fe}_2(\text{CO})_6]\cdot 3\text{NH}_3$
- 25 $[\text{K}_3(\text{NH}_3)_9(\text{NCO})][\text{Mo}(\text{CO})_5]$
- 26 $[\text{Rb}_3(\text{NH}_3)_9(\text{NCO})][\text{Cr}(\text{CO})_5]$
- 27 $[\text{K}_3(\text{NH}_3)_9(\text{NCO})][\text{W}(\text{CO})_5]$

- 28 $[\text{Rb}_3(\text{NH}_3)_9(\text{NCO})][\text{W}(\text{CO})_5]$
29 $[\text{K}([2.2.2]\text{crypt})]_2[\text{Cr}(\text{CO})_5] \cdot 5\text{NH}_3$
30 $[\text{Rb}([2.2.2]\text{crypt})]_2[\text{Mo}(\text{CO})_5] \cdot 5\text{NH}_3$
31 $[\text{Cs}([2.2.2]\text{crypt})]_2[\text{Mo}(\text{CO})_5]$
32 $[\text{K}([2.2.2]\text{crypt})]_3[\text{Mo}_2(\text{CO})_6(\mu_2\text{-OH})_3] \cdot 3\text{NH}_3$
33 $[\text{K}([2.2.2]\text{crypt})]_3[\text{W}_2(\text{CO})_6(\mu_2\text{-OH})_3] \cdot 4.5\text{NH}_3$
34 $[\text{Cs}([2.2.2]\text{crypt})]_2[\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{NH}_3)(\mu_2\text{-NH}_2)]_2 \cdot 6\text{NH}_3$
35 $[\text{K}([2.2.2]\text{crypt})]_4[\text{Cr}_4(\text{CO})_{12}(\mu_3\text{-OH})_4] \cdot 19\text{NH}_3$
36 $[\text{K}([18]\text{Krone-6})]_2\text{HP}_7 \cdot 2\text{NH}_3$
37 $[\text{K}([18]\text{Krone-6})]_2\text{HAS}_7 \cdot 2\text{NH}_3$
38 $[\text{K}_{0.5}([18]\text{Krone-6})]\text{K}_{0.1}\text{Rb}_{0.3}\text{Cs}_{2.1}\text{P}_7 \cdot 7\text{NH}_3$
39 $[\text{Rb}([18]\text{Krone-6})]\text{Rb}_2\text{P}_7 \cdot 5.5\text{NH}_3$
40 $[\text{Rb}([18]\text{Krone-6})]\text{Rb}_2\text{P}_7 \cdot 6\text{NH}_3$
41 $[\text{K}([18]\text{Krone-6})]_4\text{P}_{14} \cdot 12\text{NH}_3$
42 $[\text{K}([18]\text{Krone-6})]_3\text{As}_{11} \cdot 18\text{NH}_3$
43 $[\text{Rb}([2.2.2]\text{crypt})][\text{Rb}([18]\text{Krone-6})]_2\text{As}_{11}$
44 $[\text{Cs}([18]\text{Krone-6})]_4\text{As}_{14} \cdot 8\text{NH}_3$
45 $[\text{Rb}([18]\text{Krone-6})]_4\text{As}_{14} \cdot \text{C}_{12}\text{H}_{10} \cdot 4\text{NH}_3$
46 $[\text{K}([2.2.2]\text{crypt})]_2\text{Sb}_4 \cdot \text{NH}_3$
47 $[\text{Cs}([2.2.2]\text{crypt})]_2[\text{Cs}(\text{NH}_3)_2]\text{Sb}_7 \cdot 3\text{NH}_3$
48 $[\text{K}([2.2.2]\text{crypt})]_2[\text{AuPPh}_2]_2 \cdot 2\text{NH}_3$
49 $[\text{Cs}([2.2.2]\text{crypt})]_2\text{C}_8\text{H}_8$
50 $[\text{Cs}([2.2.2]\text{crypt})]_2[\text{Fe}(\text{CO})_3(\eta^3\text{-C}_8\text{H}_8)]_2 \cdot 6\text{NH}_3$
51 $[\text{K}([2.2.2]\text{crypt})][\text{Cr}(\text{CO})_3(\eta^5\text{-C}_6\text{H}_7)]$

Abbildungsverzeichnis

1.1	Käfigstrukturen in Zintlphasen.	2
1.2	Die Chelatliganden [18]Krone-6 und [2.2.2]crypt.	3
2.1	Schutzgas-, Ammoniak- und Acetylenanlage.	8
2.2	Raumtemperatur-Ampulle.	9
2.3	Tantalanlage.	10
4.1	Isolierung von Kristallen.	18
5.1	$[\text{CH}_2=\text{CHGe}_9\text{CH}=\text{CH}_2]^{2-}$ und $[\text{As}_7\text{CPh}=\text{CHPh}]^{2-}$	25
5.2	CsC_2H und K_2C_2	26
5.3	Na_2PtC_2 und $\text{Rb}_2\text{Zn}(\text{C}_2\text{H})_4$	27
5.4	Gleichgewicht von C_2H_2 , C_2H^- und C_2^{2-}	28
5.5	Anionen in 1	31
5.6	Projektion von 1	33
5.7	Anion in 2	35
5.8	Projektion von 2	36
5.9	Asym. Einheit von 3	38
5.10	Projektion von 3	39
5.11	Log. Einheit von 4	41
5.12	Kationen in 4	42
5.13	Projektion von 4	43
5.14	Anion in 5	45
5.15	Kation und Anion in 5	46
5.16	Ausschnitt von 5	47
5.17	Projektion von 5	48
5.18	Log. Einheit von 6	50
6.1	Motiv des E_5^{2-}	53
6.2	Leichte und schwere E_5^{2-}	54
6.3	Log. Einheit von 7	56
6.4	Projektion von 7	57

6.5	Asym. Einheit von 8	59
6.6	Verzerrung in 8	60
6.7	Projektion von 8	61
7.1	$[E_{14}M]$ -Motiv	65
7.2	$[E_{15}M]$ -Motiv	66
7.3	$[E_7MPh_2]$ -Motiv	67
7.4	$[E_{14}M_2]$ -Motiv	68
7.5	Anion in 9	70
7.6	Log. Einheit von 9	71
7.7	ELF des Anions in 9	73
7.8	Anion in 10	75
7.9	ELF des Anions in 10	76
7.10	Anion in 11	78
7.11	Kationen in 11	79
7.12	Anion in 12	81
7.13	Ausschnitt von 12	82
7.14	Kation in 12	83
7.15	Anion in 13	85
7.16	Asym. Einheit von 13	86
7.17	Anion in 14	88
7.18	Ausschnitt von 14	89
7.19	Anion in 15	92
7.20	Asym. Einheit von 15	93
7.21	Anion in 16	95
7.22	Log. Einheit von 16	96
7.23	Anion in 17	98
7.24	Asym. Einheit von 17	99
7.25	Kation in 17	100
8.1	Cs_3Bi_2 und K_5Bi_4	104
8.2	$[Rb([18]Krone-6)]_2Bi_2 \cdot 7NH_3$ und $[Rb([2.2.2]crypt)]_2Bi_4$	105
8.3	$[Bi_{12}Ni_7(CO)_4]^{4-}$ und $[(\mu-H)Fe_2(CO)_6Bi_2Fe(CO)_4]^-$	108
8.4	$[Mo(CO)_3(\eta^5-As_3C_2H(C_6H_5))]^-$ und $[Cr(CO)_2(\eta^5-C_5H_5)(\eta^3-P_2As)]$. . .	109
8.5	Anionenkette in 18	111
8.6	Anionen in 18	112
8.7	Kationen in 18	113

8.8	Projektion von 18	114
8.9	Elementstrukturen von S, Se, Te	115
8.10	Projektion von 19	117
8.11	Projektion von 20	119
8.12	Anion in 21	121
8.13	LMOs des Anions in 21	123
8.14	ELF des Anions in 21	124
8.15	Anion in 23	126
8.16	Anion in 24	129
9.1	Struktur motive in mehrkernigen Carbonylmetallaten	139
9.2	Anion in 25	144
9.3	Ausschnitt von 25	145
9.4	Projektion von 25	147
9.5	Anion in 29	150
9.6	Quadratische Pyramide (C_{4v}) und trigonale Bipyramide (D_{3h})	151
9.7	Projektion von 29	153
9.8	Asym. Einheit von 31	155
9.9	Anion in 33	159
9.10	Anion in 34	162
9.11	Anion in 35	165
10.1	Anion in 37	176
10.2	Projektion von 37	177
10.3	Anion in 38	180
10.4	Kationen in 38	181
10.5	Projektion von 38	182
10.6	Anion und Kationen in 39	185
10.7	Anion und Kationen in 40	186
10.8	Projektion von 39 und 40	187
10.9	Log. Einheit von 41	189
10.10	Log. Einheit von 42	191
10.11	Kation in 42	192
10.12	Log. Einheit von 43	194
10.13	Log. Einheit von 44	196
10.14	Log. Einheit von 45	199
10.15	Log. Einheit von 46	202

10.16	Projektion von 46	202
10.17	Ausschnitt von 47	205
10.18	Projektion von 47	206
11.1	Anion in 48	210
11.2	Log. Einheit von 49	214
11.3	Projektion von 49	215
11.4	Log. Einheit von 50	217
11.5	Anion in 51	219
11.6	Projektion von 51	220

Tabellenverzeichnis

3.1	Erworbene Edukte.	13
3.2	Übersicht über die Darstellungen der Edukten.	14
4.1	Röntgendiffraktometer.	18
5.1	Kapitelübersicht: Acetylene	23
5.2	Daten zur Messung von 1	30
5.3	Abstände in 1	32
5.4	Daten zur Messung von 2	34
5.5	Abstände und Winkel in 2	35
5.6	Daten zur Messung von 3	37
5.7	Abstände und Winkel in 3	38
5.8	Daten zur Messung von 4	40
5.9	Abstände und Winkel in 4	42
5.10	Daten zur Messung von 5	44
5.11	Abstände und Winkel in 5	46
5.12	Daten zur Messung von 6	49
5.13	Abstände und Winkel in 6	50
6.1	Daten zur Messung 7	55
6.2	Daten zur Messung von 8	58
6.3	Abstände und Winkel in 8	60
7.1	Kapitelübersicht: Metallorgano-Zintlionen	63
7.2	Daten zur Messung von 9	69
7.3	Abstände und Winkel in 9	71
7.4	Mulliken Analyse des Anions in 9	72
7.5	Daten zur Messung von 10	74
7.6	Abstände und Winkel in 10	75
7.7	Mulliken Analyse des Anions in 10	76
7.8	Daten zur Messung von 11	77
7.9	Abstände in 11	78

7.10	Daten zur Messung von 12	80
7.11	Abstände und Winkel 12	81
7.12	Daten zur Messung von 13	84
7.13	Abstände und Winkel in 13	85
7.14	Daten zur Messung von 14	87
7.15	Abstände und Winkel in 14	88
7.16	Daten zur Messung von 15	91
7.17	Abstände und Winkel in 15	92
7.18	Daten zur Messung von 16	94
7.19	Abstände und Winkel in 16	95
7.20	Daten zur Messung von 17	97
7.21	Abstände und Winkel in 17	98
8.1	Kapitelübersicht: Bismutide	103
8.2	Ausgewählte Bi–Bi-Abstände	107
8.3	Daten zur Messung von 18	110
8.4	Abstände und Winkel in 18	112
8.5	Daten zur Messung von 19	116
8.6	Daten zur Messung von 20	118
8.7	Daten zur Messung von 21	120
8.8	Daten zur Messung von 22	121
8.9	18-VeR für das Anion in 21	122
8.10	Abstände und Winkel in 21	122
8.11	Abstände und Winkel 22	123
8.12	Daten zur Messung von 23	125
8.13	Abstände und Winkel in 23	127
8.14	Daten zur Messung von 24	128
9.1	Kapitelübersicht: Carbonylmetallate	133
9.2	Ein- und mehrkernige Carbonylmetallate	136
9.3	Strukturmotive in einkernigen Carbonylmetallaten	137
9.4	Einwaagen von 25-28	141
9.5	Daten zur Messung von 25	142
9.6	Daten zur Messung von 26	142
9.7	Daten zur Messung von 27	143
9.8	Daten zur Messung von 28	143
9.9	Abstände in den Anionen von 25-28	145

9.10	Abstände in Kationen von 25-28	146
9.11	Einwaagen von 29, 30	148
9.12	Daten zur Messung von 29	149
9.13	Daten zur Messung von 30	149
9.14	Abstände und Winkel in 29	152
9.15	Abstände und Winkel in 30	152
9.16	Daten zur Messung von 31	154
9.17	Abstände und Winkel in 31	155
9.18	Daten zur Messung von 32	158
9.19	Daten zur Messung von 33	158
9.20	18-VeR für das Anion in 33	160
9.21	Abstände und Winkel in 33	160
9.22	Daten zur Messung von 34	161
9.23	18-VeR für das Anion in 34	162
9.24	Abstände und Winkel in 34	163
9.25	Daten zur Messung von 35	164
9.26	18-VeR für das Anion in 35	166
9.27	Abstände und Winkel in 35	166
10.1	Kapitelübersicht: Polyanionen	171
10.2	Einige bekannte E_4^{2-} -Verbindungen	172
10.3	Einige bekannte E_7^{3-} , E_{11}^{3-} , E_{14}^{4-} , E_{22}^{4-} -Verbindungen	173
10.4	Daten zur Messung von 36	174
10.5	Daten zur Messung von 37	175
10.6	Abstände und Winkel in 37	176
10.7	Abstände und Winkel in 36	177
10.8	Daten zur Messung von 38	179
10.9	Daten zur Messung von 39	183
10.10	Daten zur Messung von 40	184
10.11	Daten zur Messung von 41	188
10.12	Daten zur Messung von 42	190
10.13	Daten zur Messung von 43	193
10.14	Daten zur Messung von 44	195
10.15	Daten zur Messung von 45	198
10.16	Daten zur Messung von 46	201
10.17	Daten zur Messung von 47	204

10.18	Abstände und Winkel in 47	205
11.1	Daten zur Messung von 48	209
11.2	Abstände und Winkel 48	211
11.3	Daten zur Messung von 49 in $P\bar{1}$	212
11.4	Daten zur Messung von 49 in $P2_1/c$	213
11.5	Abstände in 49	214
11.6	Daten zur Messung von 50	216
11.7	Daten zur Messung von 51	218
11.8	Abstände in 51	220

Anhang

Im beigefügten Datenträger können die Einkristalldaten zu jeder diskutierten Verbindung sowie die Pulverdaten einiger Edukte eingesehen werden. Außerdem finden sich darin relevante Dateien zu den theoretischen Berechnungen. Die Ordnerstrukturen ergeben sich nach folgendem Schema:

Einkristalldaten

- ↳ Themengebiet
 - ↳ Nummer der Verbindung
 - ↳ .cif
 - ↳ .cif_od
 - ↳ .hkl
 - ↳ .fcf

Pulverdaten

- ↳ Festkörperverbindung
 - ↳ .pdf
 - ↳ .png
 - ↳ .raw
 - ↳ .cif (ICSD)

Theoretische Berechnungen

- ↳ Nummer der Verbindung
 - ↳ basis
 - ↳ control